

Schichtdesign unter Berücksichtigung von optischen und mechanischen Eigenschaften

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Christoph Gödeker

geboren am 06.11.1980 in Osnabrück

Gutachter

- 1.: Prof. A. Tünnermann
- 2.: Prof. D. Ristau
- 3.: Prof. A. Leson

Tag der Disputation: 02.08.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Stand der Technik	4
2.1	Mechanisch belastbare Beschichtungen	4
2.2	Modellierung von Schichtsystemen	6
2.3	Mechanische Charakterisierung	8
3	Theoretische Grundlagen	10
3.1	Optische Eigenschaften	10
3.1.1	Brechungsindex	10
3.1.2	Transmission und Reflexion	11
3.2	Mechanische Eigenschaften	14
3.2.1	Härte	14
3.2.2	Elastizitätsmodul	16
3.2.3	Spannungstensor	18
3.2.4	Fließgrenze und Fließkriterium	20
3.3	Indentationsmessungen	21
3.4	Modelle zum elastischen Verhalten dünner Schichten	25
3.4.1	Effektiver Indenter	25
3.4.2	Erweiterter Hertzscher Ansatz	27
3.4.3	Image Load Method	29
3.5	Schadensmechanismen und Versagenskriterien	31
4	Experimenteller Teil	35
4.1	Beschichtungstechnologie und Schichtherstellung	35
4.1.1	Elektronenstrahlverdampfer	36
4.1.2	Advanced Plasma Source APS	37
4.2	Optische und mechanische Charakterisierung	38
4.2.1	Verfahren zur optischen Charakterisierung der Schichten	38
4.2.2	Verfahren zur mechanischen Charakterisierung der Schichten	39
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Einfluss verschiedener Systemparameter auf die mechanische Beständigkeit	45
5.1.1	Variation der Plasmastützung von Einzelschichten	45
5.1.2	AR-Systeme mit unterschiedlichen hochbrechenden Materialien	49
5.1.3	AR-Systeme verschiedener Dicken	51
5.2	Analyse des Schichtsystems unter Last	54

5.2.1	Grundlegendes Verhalten einfacher Systeme	56
5.2.2	Mehrschichtsysteme unterschiedlicher Materialien	64
5.2.3	Einfluss der Gesamtdicke auf Mehrschichtsysteme	67
5.2.4	Mechanische Optimierung des Schichtsystems	69
5.3	Design eines AR-Systems unter Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften	78
6	Zusammenfassung	84
	Literaturverzeichnis	87

Abbildungsverzeichnis

3.1	EM-Welle an Grenzfläche und dünner Schicht	12
3.2	Bindungsenergie	17
3.3	Spannungstensor, schematisch	19
3.4	Nanoindentation, schematisch	22
3.5	Effektiver Indenter	27
3.6	Übersicht der Bruchmodi	34
4.1	Schema PIAD	36
4.2	Schema Tencor Flex	40
4.3	Schema SST	41
4.4	Schema ABREX	43
5.1	Darstellung der Brechzahl über der Bias	46
5.2	Schichtspannungen von Einzelschichten	47
5.3	Einfluss des hochbrechenden Materials	51
5.4	AR-Designs unterschiedlicher Dicke	52
5.5	Einfluss der Schichtdicke	53
5.6	Schäden an unterschiedlichen Schichtdicken	53
5.7	Analyse der Schadenstiefe	55
5.8	Erläuterung zum Spannungsverlauf	56
5.9	Einfluss des E-Moduls auf die vM-Spannung	57
5.10	Von Mises Spannung bei steigender Last	58
5.11	Spannungsverlauf verschiedener Einzelschichten	59
5.12	Spannungsfeld und Positionsabhängigkeit der vM-Spannung	61
5.13	Variation der vM-Spannung mit der Schichtposition	62
5.14	Spannungsänderung durch eingebrachte Schichten	63
5.15	Reduziertes Schichtmodell	65
5.16	Schichtmodelle mehrerer Materialien unter Last	67
5.17	Schichtmodelle unterschiedlicher Dicken unter Last	69
5.18	Optimierungsrechnungen zur von Mises Spannung	72
5.19	Abhängigkeit der vM-Spannung von Dicke und HfO ₂ -Anteil	73
5.20	Änderung der vM-Spannung mit Schichtposition und HfO ₂ -Anteil	74
5.21	vM-Spannung abhängig von der Position der H-Schicht	75
5.22	Normalspannung abhängig von Position und Dicke	77
5.23	Spannungsverlauf verschiedener Designs	80
5.24	Brechzahldiagramm optimierter Designs	81
5.25	Reflexion und krit. Last optimierter Designs	82

Tabellenverzeichnis

5.1	Einzelsschichten auf Borofloat	45
5.2	E-Moduln verschiedener Schichten	48
5.3	AR-Systeme mit unterschiedlichem H-Material	50
5.4	Abriebfestigkeit abhängig vom H-Material	51
5.5	Reduziertes Schichtmodell	64
5.6	Reduzierte Schichtmodelle verschiedener Materialien	66
5.7	Schichtmodelle unterschiedlicher Dicke	68
5.8	Vergleich von AR-Designs, mech. Kennwerte	79

Nomenklatur

A	Kontaktfläche
β	komplexe Phasendifferenz
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
d	Schichtdicke
E	Elastizitätsmodul; elektrische Feldstärke
ε	komplexe dielektrische Funktion
ϵ	Dehnung
F	Kraft
φ	Einfallswinkel
h_a	Kontaktrandtiefe
h_c	Kontakttiefe
h_e	elastische Kontakttiefe
h_f	Resteindringtiefe
h_{max}	maximale Eindringtiefe
k	Extinktionskoeffizient
k_i	Komponente des Wellenvektors in i-Richtung
λ	Vakuumwellenlänge
M	charakteristische Matrix einer Schicht
n	Brechzahl
ν	Querkontraktionszahl
\hat{n}	komplexer Brechungsindex
ω	Kreisfrequenz
r	Reflexionskoeffizient
R	Reflexionsvermögen
S	Kontaktsteifigkeit
σ	Spannung
σ_i	Normalspannung in i-Richtung
σ_{vM}	von Mises Spannung
t	Transmissionskoeffizient
τ_{ij}	Scherspannung, Flächennormale in i-Richtung, Kraft in j-Richtung
T	Transmissionsvermögen
W	Potential
Y	Fließgrenze

1 Einleitung und Zielstellung

Optische Interferenzschichten sind eine unverzichtbare Komponente vieler optischer Systeme. Neben klassischen Anwendungsgebieten wie der Ophthalmik und dem optischen Instrumentenbau finden sich optische Beschichtungen auch in Produkten der Unterhaltungselektronik, Beleuchtungstechnik, Architektur oder Automobiltechnik. Zur Unterdrückung störender Reflexionen und der Maximierung der Lichtausbeute kommen häufig reflexionsmindernde Beschichtungen zum Einsatz. Die beschichteten Oberflächen sind meist Umwelt- und Witterungseinflüssen ausgesetzt, die auch zu einer Schädigung der Beschichtung führen können.

Diese Degradation begrenzt die Lebensdauer der beschichteten Oberflächen. Die Oberflächenschädigung ist ein komplexer Vorgang der mechanische, thermische und chemische Komponenten beinhaltet [1,2]. Bei extrem widerstandsfähigen Optiken wie zum Beispiel Saphir stellt eine optische Beschichtung immer eine mechanische Schwachstelle dar.

Bislang wurden die optischen und mechanischen Eigenschaften dünner Schichten weitgehend getrennt betrachtet. In der Literatur finden sich umfangreiche Angaben zu tribologischen Beschichtungen ohne optische Funktion. Umgekehrt spielt die mechanische Belastbarkeit bei optischen Beschichtungen nur eine untergeordnete Rolle. Eine Schnittmenge existiert im Bereich optischer Bauteile aus Kunststoff. Hier wird zunächst eine mechanische Schutzschicht auf das Kunststoffsubstrat aufgebracht und anschließend das optisch wirksame Schichtsystem. Optische und mechanische Funktion bleiben jedoch erneut getrennt.

Die logische Weiterentwicklung wäre die Berücksichtigung von optischen und mechanischen Eigenschaften während des Designs des Dünnschichtsystems, um eine definierte optische Funktion bei einer gesteigerten mechanischen Belastbarkeit zu erzielen. Allerdings sind die gegenwärtig zum Dünnschichtdesign genutzten Softwarepakete nicht in der Lage eine mechanische Belastung des Schichtsystems zu simulieren. Eine Untersuchung der mechanischen Belastbarkeit erfolgt erst nach der Beschichtung, so dass die mechanische Optimierung zurzeit ein langwieriger und aufwendiger Prozess ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Dünnschichtmaterialien hinsichtlich ihrer me-

mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren und typische Schadensmechanismen mechanisch belasteter Mehrschichtsystemen zu identifizieren. Ein besseres Verständnis der an der mechanischen Schädigung der Oberfläche beteiligten physikalischen Prozesse ermöglicht es dann, die üblichen Methoden des Dünnschichtdesigns mit einem elastizitätstheoretischen Modell zu ergänzen. Neben der optischen Funktionalität kann so auch die mechanische Stabilität im Designprozess berücksichtigt werden.

Für die praktische Umsetzung ergeben sich daraus drei Arbeitsfelder. Zunächst beeinflusst die Auswahl der verwendeten Schichtmaterialien die mechanische Belastbarkeit des Schichtsystems erheblich. Die Parameter der Prozessführung wirken sich dabei sowohl auf die optischen als auch auf die mechanischen Eigenschaften der Schicht aus [3,4]. Die Materialauswahl wird allerdings durch die Anforderungen an die Brechzahl und die Prozessierbarkeit im PVD-Verfahren begrenzt, so dass allein auf der Materialebene keine nennenswerte Steigerung der mechanischen Belastbarkeit zu erwarten ist.

Als zweiter Aspekt ist der Aufbau des Schichtsystems zu untersuchen. Von natürlichen Systemen ist bekannt, dass die Bruchfestigkeit von Nanolaminaten, wie etwa Perlmutter, einer Kombination aus Kalziumkarbonat und verschiedenen Proteinen, die der einzelnen Komponenten, deutlich übersteigt [5,6]. Für die optische Funktionalisierung von Oberflächen mittels Interferenzschichtsystem existieren prinzipiell viele unterschiedliche Schichtanordnungen die einen vergleichbaren Effekt hervorrufen [7,8]. Somit sollten sich auch bei einer gegebenen Materialauswahl verschiedene Schichtsysteme mit unterschiedlicher mechanischer Belastbarkeit realisieren lassen.

Bei der Auswahl des am besten geeigneten Schichtsystems wird als dritter Aspekt die Simulation mechanischer Belastung relevant. Elastizitätstheoretische Modelle ermöglichen es mittlerweile, den Spannungszustand eines belasteten Mehrschichtsystems zu berechnen, wenn die Schichtdicken und E-Moduln bekannt sind [9]. Durch die Analyse der an realen Schichtsystemen aufgetretenen Schäden können die für das Schichtversagen relevanten Spannungskomponenten identifiziert werden. Dadurch lassen sich in der Folge die Belastbarkeitsgrenzen im Schichtsystem bereits in der Designphase abschätzen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst der aktuelle Stand der Technik bezüglich mechanisch belastbarer Beschichtungen dargelegt und etablierte Methoden zur mechanischen Charakterisierungen dünner Schichten werden vorgestellt. Auch die gegenwärtigen Möglichkeiten in der optischen und mechanischen Modellierung werden erörtert. Im anschließenden Theorieteil werden die Grundlagen des Dünnschichtdesigns, wesentliche mechanische Kenngrößen, verschiedene Konzepte der Indentationsmessung und Schadensmechanismen dünner Schichten vorgestellt. Der Experimentaltail erläutert die ver-

wendeten Messmethoden und Beschichtungsanlagen. Der Ergebnissteil diskutiert die Eigenschaften der experimentell erzeugten Beschichtungen sowie die bei realer Belastung aufgetretenen Schäden und erklärt den Einfluss des Schichtaufbaus auf die mechanische Belastbarkeit anhand umfangreicher Simulationen. Abschließen werden die gewonnenen Erkenntnisse auf das Schichtdesign eines Entspiegelungssystems für Saphir angewandt und dessen erhöhte mechanische Belastbarkeit im Experiment nachgewiesen.

2 Stand der Technik

2.1 Mechanisch belastbare Beschichtungen

Kommen die Oberflächen zweier Körper miteinander in Kontakt, so führt dies aufgrund der zwischen ihnen wirkenden Kräfte und der Reibung zu einer mechanischen Belastung beider Oberflächen. Als Folge dieser Belastung kommt es zu verschiedenen Veränderungen der Oberfläche, welche gemeinhin unter dem Begriff „Abnutzung“ zusammengefasst werden. Unter diesen Oberbegriff fallen so unterschiedliche Phänomene wie Abrieb, plastische Deformation und Rissbildung.

Der wichtigste Ansatz zur Vermeidung der Abnutzung ist das Einbringen von Schmierstoffen zwischen die Kontaktflächen um die Reibung zu minimieren. Dort wo eine Schmierung nicht, oder nur eingeschränkt, möglich ist, versucht man über gezielte Modifikationen der Oberfläche eine erhöhte Belastbarkeit zu erzielen. Ein Beispiel für solche tribologischen Beschichtungen sind Hartschichten auf metallbearbeitenden Werkzeugen. Ein gezielter Materialabtrag am Werkstück ist erwünscht, das Werkzeug selbst soll jedoch, geschützt durch eine harte Oberfläche, möglichst lange seine Form bewahren.

Im Bereich der optischen Beschichtungen wurde den mechanischen Eigenschaften hingegen zunächst wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Von größerer Bedeutung waren die optischen Spezifikationen und anwendungsspezifische Aspekte wie die Laserfestigkeit. Der wichtigste Schutz vor Abnutzung war die generelle Vermeidung eines mechanischen Kontaktes. Mit der zunehmenden Verwendung mechanisch empfindlicher Polymere entstand auch ein gesteigertes Interesse an kratzfesten Beschichtungen. Die in jüngster Zeit zunehmende Verwendung berührungssensitiver Displays als Eingabegeräte lässt erwarten, dass die Kombination optischer und mechanischer Eigenschaften von Beschichtungen in Zukunft noch weiter an Bedeutung gewinnen wird. Hier soll der aktuelle Kenntnisstand für tribologische und optische Beschichtungen kurz dargestellt werden.

Im Bereich der tribologischen Beschichtungen waren bereits Ende der 60er Jahre Werkzeuge welche mit 3 bis 12 μm Titancarbit oder Titanitrid beschichtet waren erhältlich. Mehrschichtsysteme auf Basis verschiedener Carbide und Nitride entsprachen bis in die

späten 80er Jahre dem Stand der Technik [10]. Zu dieser Zeit wurde erkannt, dass die Härte eines Materials für sich genommen ein unzureichendes Kriterium zur Bewertung der Verschleißfestigkeit ist [11]. In der Folge wurde verstärkt auch die Bruchfestigkeit und die Rissausbreitung in den Beschichtungen untersucht.

Gegenwärtig lassen sich zwei Forschungsschwerpunkte erkennen. Zum einen wird weiterhin versucht die Härte der Beschichtungen zu erhöhen. Die schon länger bekannte diamantartige Kohlenstoffmodifikation DLC (diamond-like carbon) weist als abscheidbares Schichtmaterial mit Diamant vergleichbare Härtewerte auf [12]. Die geringe Schichthafung auf Metallen stellt jedoch ein bisher ungelöstes Problem dar [13–16]. Ein weiterer Ansatz ist die Steigerung der Bruchfestigkeit durch den Übergang von dicken Einzel- oder Mehrschichtsystemen zu feiner strukturierten Nanolaminaten. Hierbei werden neben unterschiedliche Materialkombinationen [17, 18] auch Verfahren zur Strukturierung eines einzelnen Materials über die Prozessführung untersucht [19].

Im Bereich der optischen Beschichtungen gibt es verschiedene Ansätze, um kratzfeste Beschichtungen auf Kunststoffsubstrate aufzubringen. Im industriellen Maßstab kommen überwiegend auf das jeweilige Substrat angepasste Hartlacke zum Einsatz [20]. Auch Sol-Gel-Verfahren werden zur Erzeugung von Kratzschuttschichten genutzt [21, 22]. Da Polymersubstrate einen sehr geringen Elastizitätsmodul aufweisen sind hohe Schichtdicken im Bereich mehrerer Mikrometer zum Schutz der Oberfläche erforderlich. Hier liegt ein Vorteil der genannten nasschemischen Verfahren, welche die erforderlichen Schichtdicken in kurzer Zeit aufbringen können.

Andererseits lässt sich mit nasschemischen Prozessen, abgesehen von einer Brechzahl-anpassung, keine optische Funktionalisierung der Oberfläche durchführen. Stand der Technik ist es hier, optische Interferenzschichtsysteme mittels Vakuumprozessen auf die Kratzschuttschicht aufzubringen. Diese zweistufige Prozessführung ist kostenintensiv. Daher gibt es Forschungsbestrebungen eine Kombination von Kratzschutz und optischer Funktion ausschließlich mittels PVD oder CVD Prozessen zu erzeugen [23, 24].

Abseits der Beschichtung von Polymeren wird der mechanischen Stabilität von optischen Beschichtungen nur geringe Aufmerksamkeit gewidmet [25]. Es existieren einzelne Untersuchungen zum Verhalten von Einzelschichten auf keramischen Substraten [26–28]. Doch werden in der Regel andere Schichtdicken und/oder Herstellungsprozesse als bei optischen Interferenzschichtsystemen zugrunde gelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die mechanische Belastbarkeit mittels PVD hergestellter optischer Interferenzschichtsysteme systematisch untersucht. Die aufgetretenen Schäden werden analysiert und geeignete Designanpassungen zur Erhöhung der Belast-

barkeit werden gesucht. Gleichzeitig soll die optische Funktionalität der Beschichtung, hier eine Antireflexwirkung, beibehalten werden.

2.2 Modellierung von Schichtsystemen

Soll das Verhalten von Mehrschichtsystemen mathematisch beschrieben werden, so ist zunächst zwischen den optischen und den mechanischen Eigenschaften des Systems zu unterscheiden. Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie ist prinzipiell gut verstanden. Maxwell-Gleichungen und Fresnel-Formeln beschreiben das Verhalten einer elektromagnetischen Welle beim Passieren einer Grenzfläche [29]. Der im Theorieteil näher erläuterte Transfermatrixformalismus ermöglicht die Beschreibung von beliebig komplexen Anordnungen homogener, isotroper Schichten. Eine Reihe von Softwaretools zum Dünnschichtdesign implementiert diesen Formalismus [30–32].

Sind die komplexen Brechzahlen der Schichtmaterialien bekannt, so lassen sich daraus die optischen Eigenschaften des Schichtsystems ableiten. Neben Transmission und Reflexion für beliebige Einfallswinkel und Polarisationen lassen sich auch Farbeindruck und Dispersionseffekte bestimmen. Ergänzend lässt sich die Fehlertoleranz des Schichtsystems auf Basis von erwarteten Schichtdickenfehlern oder Brechzahlfehlern abschätzen. Des Weiteren gibt es Ansätze, den kompletten Beschichtungsvorgang zu simulieren und auf Basis von „Virtuellen Prozessläufe“ eine optimierte Prozesskontrolle zu finden [33].

Der Transfermatrixformalismus wird durch die Annahme homogener, isotroper Schichten begrenzt. Stetige Brechzahlverläufe wie etwa bei Rugatefiltern sowie nanostrukturierte Oberflächen lassen sich hiermit nur eingeschränkt darstellen. Im Bereich der Subwellenlängen-Strukturen und der Metamaterialien kommen andere Modelle zur Beschreibung der Lichtausbreitung zur Anwendung. Verbreitet sind hier beispielsweise die „effective medium theorie“ (EMT) oder die „rigorous coupled-wave analysis“ (RCWA) [34–37].

Die Modellierung des Verhaltens eines mechanisch belasteten Schichtsystems wird dadurch erschwert, dass dieses sich unter der einwirkenden Belastung dynamisch verformen kann. Abhängig von der Materialkombination kann es sich hierbei um langsame, kontinuierliche Vorgänge, wie etwa ein Kriechen in einem Polymer, oder aber um abrupte Änderungen, wie das Brechen einer spröden Schicht, handeln. Eine allgemeine analytische Lösung für plastische Deformationen in einem mechanisch belasteten Schichtsystem existiert zurzeit nicht.

Grundsätzlich ist die Finite-Elemente-Methode (FEM) ein etabliertes Verfahren um die

Spannungs- und Deformationszustände eines mechanisch belasteten Körpers zu bestimmen [38]. Hierbei wird der zu untersuchende Körper in eine Reihe von Volumenelementen zerlegt und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Volumenelementen werden definiert. Über die einzelnen Volumenelemente lassen sich nun der Spannungszustand und die Deformation des Körpers, etwa eine Rissbildung in einer Schicht, berechnen [39].

Ein wesentliches Problem bei der Analyse optischer Schichtsysteme mittels Finite-Elemente-Methode ist jedoch die erreichbare räumliche Auflösung. Um einen Spannungswert für einen bestimmten Punkt des Schichtsystems zu erhalten muss an diesem Punkt ein Volumenelement existieren. Optische Schichtsysteme können Dicken im Bereich mehrerer μm erreichen und trotzdem noch einzelne Schichten von wenigen nm Dicke enthalten. Um Informationen über alle Schichten des Systems zu erhalten, müsste demnach eine sehr große Anzahl von Volumenelementen verwendet werden. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes ist die Analyse komplexerer Schichtsystemen mittels FEM in der Regel nicht praktikabel. Obwohl die verfügbare Rechenleistung in den letzten Jahren stetig zugenommen hat, wird weiterhin an Methoden zur Beschleunigung von FEM Berechnungen geforscht [40].

Ein alternatives Vorgehen ist die Betrachtung der rein elastischen Deformation des Schichtsystems. Im Gegensatz zur plastischen Deformation existiert für die elastische Deformation geschichteter Halbräume eine analytische Lösung [41, 42]. Die Details dieses erweiterten Hertzschen Modells werden im Theorieteil erläutert. Der Hauptvorteil dieser analytischen Lösung ist der im Vergleich zur FEM geringe Rechenaufwand. Somit lassen sich auch die Spannungszustände komplexe Schichtsysteme mit einer räumlichen Auflösung im Bereich einzelner Nanometer darstellen.

Bis zum Einsetzen der plastischen Deformation liefern beide Modelle vergleichbare Ergebnisse. Unter der Annahme, dass das Einsetzen plastischer Deformation gleichbedeutend mit einer beginnenden Schichtschädigung ist, sind die Spannungswerte im plastisch deformierten System nur noch von untergeordneter Bedeutung. Sind die materialspezifischen Belastungsgrenzen bekannt, so sind die Spannungswerte der rein elastischen Deformation ebenso geeignet für eine vergleichende Bewertung verschiedener Schichtsysteme. Daher wird in dieser Arbeit das Elastizitätstheoretische Modell zur Simulation der Spannungszustände mechanisch belasteter Schichtsysteme genutzt. Basierend auf diesem Ansatz und der vorherigen Analyse geschädigter Schichtsysteme, soll bereits in der Designphase des optischen Schichtsystems die mechanische Belastbarkeit prognostiziert werden. Bisher bleiben die mechanischen Eigenschaften eines Schichtsystems beim Design unberücksichtigt.

2.3 Mechanische Charakterisierung

Es existiert eine große Anzahl verschiedener Tests, welche die mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen charakterisieren sollen. Diese lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen. Tests bei denen der belastete Bereich in der Größenordnung von Zentimetern liegt werden im Folgenden als makroskopische Tests bezeichnet. Versuchsanordnungen welche das Schichtsystem höchsten in Mikrometermaßstab belasten werden als mikroskopische Test bezeichnet.

Die makroskopischen Tests stellen in der Regel eher geringe Anforderungen an die Probenpräparation und lassen sich mit begrenztem instrumentellen Aufwand durchführen. Dies macht Sie für vergleichende Bewertungen im industriellen Maßstab besonders interessant. Der Testablauf ist normiert und die verwendeten Testgeräte entsprechend standardisiert [43–45].

Aufgrund des einfachen Aufbaus liefern diese makroskopischen Tests allerdings auch nur semi-quantitative Ergebnisse. Üblicherweise werden Anfangs- und Endzustand verschiedener Proben anhand von Parametern wie dem Haze-Wert oder der Masse des Materialabtrags miteinander verglichen, in situ Werte existieren faktisch nicht. Dies ermöglicht zwar eine Einordnung verschiedener Schichtsysteme anhand ihrer mechanischen Belastbarkeit, liefert jedoch keine Information über die Vorgänge im Schichtsystem und die Ursachen des Schichtversagens.

Dem gegenüber stehen die mikroskopischen Tests. Sie ermöglichen es, grundlegende mechanische Charakteristiken einer Schicht quantitativ zu bestimmen. Die Separation der Schichteigenschaften vom Substrateinfluss stellt hierbei eine besondere Herausforderung dar. Daher sind die mikroskopischen Verfahren in Bezug auf Probenpräparation und Versuchsdurchführung deutlich anspruchsvoller als die makroskopischen Tests.

Da unterschiedliche mechanische Eigenschaften zu charakterisieren sind, gibt es eine sehr große Anzahl unterschiedlicher Messmethoden [46, 47]. Auf alle Verfahren einzugehen würde hier zu weit führen. Da für die zuvor erwähnte Simulation der elastischen Deformation die E-Moduln und Fließgrenzen der Schichtmaterialien benötigt werden, soll hier primär auf die Testverfahren, welche sich zur Bestimmung dieser Werte eignen, eingegangen werden.

Die Auswertung von Indentationsmessungen nach der Oliver-Pharr-Methode ist ein etabliertes Standardverfahren um die Härte und den E-Modul einer Oberfläche zu bestimmen [48, 49]. Ursprünglich war dieser Auswertungsansatz auf Bulkmaterialien beschränkt. Zwei separate Weiterentwicklungen dieser Methode ermöglichten es, Inden-

tationsmessungen auch zur Charakterisierung dünner Schichten zu nutzen. Zum einen wurde die ursprünglich statische Indentation durch Änderungen im Messablauf zur dynamischen Indentation erweitert. Zum anderen wurden die der Auswertung zugrunde liegenden theoretischen Modelle verallgemeinert, um die Schichtstruktur und die Indentergeometrie besser abbilden zu können. Beide Ansätze werden im Theorieteil näher erläutert.

Mittlerweile ist die Nanoindentation ein ausgereiftes und leistungsfähiges Werkzeug zur Schichtcharakterisierung [50, 51]. Des Weiteren erweisen sich Nanoindenter als sehr flexibel. Zyklische Belastungen ermöglichen die Charakterisierung der Materialermüdung. Die bei einigen Geräten mögliche Ergänzung einer lateralen Kraftkomponente ermöglicht hoch aufgelöste Nano-Scratchtests. Somit können neben E-Modul und Fließgrenze auch die Bruchzähigkeit und Adhäsionswerte ermittelt werden. [52–54]

Das zweite Verfahren zur Bestimmung des E-Moduls dünner Schichten ist die Nutzung akustischer Oberflächenwellen („Surface Acoustic Waves“, SAW) [55, 56]. Hiermit lässt sich der E-Modul sehr dünner Schichten gut bestimmen. Im Gegensatz zu Indentationsmessungen, welche in der Regel einen plastischen Abdruck in der Probe hinterlassen, sind SAW Messung zerstörungsfrei. Allerdings ist es nicht möglich die Fließgrenze des Materials zu bestimmen.

3 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Beschichtungen bezüglich ihrer mechanischen und optischen Eigenschaften untersucht. Für den Komplex der optischen Eigenschaften sind die wesentlichen Materialparameter bekannt und es existieren bereits umfangreiche, etablierte Lösungen um das Verhalten von Mehrschichtsystemen zu bestimmen. Diese sollen im Abschnitt 3.1 vorgestellt werden.

Im Bereich der mechanischen Eigenschaften besteht hingegen noch Forschungsbedarf. Bestimmte Eigenschaften, wie etwa der Begriff „Härte“ sind nicht eindeutig definiert. Die Zusammenhänge zwischen von außen einwirkender Belastung, der Veränderung des Schichtsystems unter dieser Belastung und den Belastungsgrenzen die zu einer permanenten Schädigung des Schichtsystems führen sind, grade für optische Schichtsysteme, kaum untersucht.

Die weiteren Abschnitte sollen daher zunächst wichtige mechanische Eigenschaften erläutern und Methoden zur Bestimmung eben dieser zeigen. Zudem sollen theoretische Modelle zur Berechnung der Spannungszustände in einem belasteten Schichtsystem vorgestellt werden. Abschließen wird betrachtet, welche Experimente und Modelle geeignet sind das mechanische Schichtversagen herbeizuführen und zu beschreiben.

3.1 Optische Eigenschaften

3.1.1 Brechungsindex

Die Wechselwirkung zwischen Licht, oder allgemeiner elektromagnetischen Wellen, und Materie wird klassisch durch die Maxwellgleichungen beschrieben. Die nachfolgende Ableitung ist angelehnt an die umfassende Darstellung in der entsprechenden Fachliteratur [29, 57].

Man betrachte den eindimensionalen Fall einer sich in z -Richtung ausbreitenden ebenen Welle in einem homogenen, isotropen, dielektrischen und nicht magnetischem Medium. Die Wellengleichung lautet somit:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial^2 z} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (3.1)$$

Hierbei ist c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Setzt man die Funktion

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - k_z z)} \quad (3.2)$$

als Lösungsansatz in die Wellengleichung ein, so erhält man das Dispersionsgesetz

$$k_z(\omega) = \varepsilon^{1/2} \frac{\omega}{c} \quad (3.3)$$

für die von der Kreisfrequenz ω abhängige z -Komponente k_z des Wellenvektors. Das Einsetzen dieser Gleichung in 3.2 ermöglicht die Definition von Brechzahl und Extinktionskoeffizient. Unter der Annahme, dass ε komplex ist erhält man:

$$E = E_0 e^{-\Im(\varepsilon^{1/2}) \frac{\omega z}{c}} e^{-i(\omega t - \Re(\varepsilon^{1/2}) \frac{\omega z}{c})} \quad (3.4)$$

Der erste Exponent beinhaltet den Imaginärteil der dielektrischen Konstante und beschreibt die mit Ausbreitung in z -Richtung zunehmende Dämpfung der Welle. Daher definiert man den Extinktionskoeffizient k als

$$k = \Im(\varepsilon^{1/2}) \quad (3.5)$$

Der zweite Exponent beinhaltet den Realteil der dielektrischen Konstante und beschreibt die Phasengeschwindigkeit mit der sich eine ebene Welle in einem Medium ausbreitet. Die Brechzahl n ist daher definiert als

$$n = \Re(\varepsilon^{1/2}) \quad (3.6)$$

Zur vollständigen Beschreibung des Brechungs- und Absorptionsverhaltens eines Mediums wird daher der komplexe Brechungsindex definiert:

$$\hat{n} = n + ik \quad (3.7)$$

3.1.2 Transmission und Reflexion

Trifft eine elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche zweier Medien wird ein Teil der Welle in das EinfallsmEDIUM zurückreflektiert und ein Teil transmittiert. Das Transmissionsverhalten hängt dabei von Einfallswinkel und Polarisationszustand der Welle und

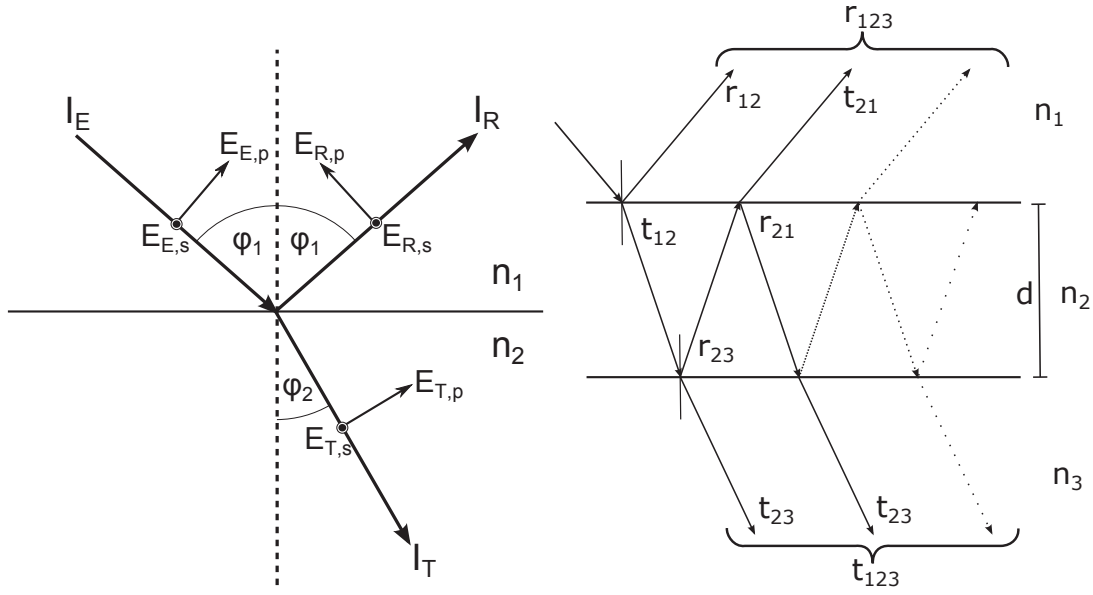


Abbildung 3.1: Skizze zur Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzfläche (links) beziehungsweise an einer dünnen Schicht (rechts)

den Brechungsindizes der Medien ab. Abbildung 3.1 zeigt die einfallende Welle I_E sowie die reflektierte Welle I_R und die transmittierte Welle I_T in der Einfallsebene, welche von I_E und der Grenzflächennormalen aufgespannt wird. Die jeweiligen Anteile des elektrischen Feldes sind ebenfalls dargestellt, wobei die Indizes p und s die Polarisation parallel oder senkrecht zur Einfallsebene darstellen. Mit den Fresnelgleichungen lassen sich die elektrischen Feldstärken der einzelnen Komponenten berechnen. Es gilt [29]:

$$r_p = \frac{E_{R,p}}{E_{E,p}} = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2}; \quad t_p = \frac{E_{T,p}}{E_{E,p}} = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2} \quad (3.8)$$

$$r_s = \frac{E_{R,s}}{E_{E,s}} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2}; \quad t_s = \frac{E_{T,s}}{E_{E,s}} = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} \quad (3.9)$$

Über die Fresnel-Formeln lässt sich die Reflektivität einer Grenzfläche bestimmen. Ein Dünnschichtsystem besteht jedoch selbst im einfachsten Fall, eine Einzelschicht auf einem Substrat, aus zwei Grenzflächen und üblicherweise drei Materialien. Das Substrat, oft Glas, und das Einfallsmittel, in der Regel Luft, werden aufgrund ihrer Ausdehnung als Halbräume betrachtet. Die Schicht weist eine konkrete Dicke d auf. Da die Schichtdicke in derselben Größenordnung wie die Wellenlänge des Lichtes liegt, kommt es zu Interferenzeffekten. Die Phaseninformation des Lichtes ist daher zu berücksichtigen. Im Folgenden bezeichnet r_{xy} den polarisationsabhängigen Reflexionskoeffizienten

einer Welle die sich im Medium x auf die Grenzfläche zum Medium y zubewegt. Analog bezeichnet t_{xy} den entsprechenden Transmissionskoeffizienten für den Übergang von Medium x auf Medium y . Die Koeffizienten r_{123} und t_{123} charakterisieren das Schichtsystem und entstehen aus der Summe der sich überlagernden Vielfachreflexionen. Abbildung 3.1 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Es gilt [29]:

$$\begin{aligned} r_{123} &= r_{12} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + \dots \\ &= r_{12} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} \sum_{j=0}^{\infty} [r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}]^j \\ &= r_{12} + \frac{t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$t_{123} = t_{12}e^{i\beta}t_{23} \sum_{j=0}^{\infty} [r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}]^j = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{23}r_{21}e^{2i\beta}} \quad (3.11)$$

Der Term β charakterisiert die unterschiedliche Phasenlage der einzelnen reflektierten Wellen. Da die Schichtdicke und die Brechungsindizes der Materialien sowie Wellenlänge und Einfallswinkel des Lichtes bekannt sind, lässt sich β aus geometrischen Überlegungen bestimmen [8]:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} n_2 \cos \varphi_2 \quad (3.12)$$

Da die verwendeten Brechungsindizes komplex sind, ist die Absorption der Schicht berücksichtigt. Aus den Transmissions- und Reflexionskoeffizienten lässt sich nun das Transmissions- beziehungsweise Reflexionsvermögen des Systems berechnen.

$$R = |r_{123}|^2; \quad T = \frac{n_3 \cos \varphi_3}{n_1 \cos \varphi} |t_{123}|^2 \quad (3.13)$$

Prinzipiell lassen sich auch Dünnschichtsysteme mit mehreren Schichten in dieser Form betrachten. Jedoch nehmen die entsprechenden Formeln mit zunehmender Schichtanzahl sehr schnell unpraktische Ausmaße an. Für komplexe Schichtsysteme besser geeignet ist die Beschreibung über den Transfermatrixformalismus [7, 8]. Aus den Maxwellgleichungen ergibt sich, dass die tangentialen Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes beim Überschreiten einer Grenzfläche kontinuierlich sind. Somit lassen sich die Änderungen dieser Komponenten innerhalb einer Schicht mit Grenzflächen g_1 und g_2 unabhängig von den Umgebungsmedien gemäß

$$\begin{bmatrix} E(g_1) \\ Z_0 H(g_1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \beta & \frac{i \sin \beta}{n'} \\ n' \sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(g_2) \\ Z_0 H(g_2) \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

darstellen. Die dargestellte Matrix bezeichnet man als die charakteristische Matrix einer Schicht und soll im Folgenden mit M bezeichnet werden. β bezeichnet die zuvor bestimmte Phasenverschiebung und Z_0 die Vakuumimpedanz. Der Brechungsindex n' ist hier ein polarisationsabhängiger effektiver Brechungsindex, welcher nur für senkrechten Lichteinfall mit der Materialkonstante identisch ist. Abhängig von Polarisation und Einfallswinkel des Lichts gilt:

$$n'_s = n \cos \varphi; \quad n'_p = \frac{n}{\cos \varphi} \quad (3.15)$$

Ein System aus q Schichten lässt sich entsprechend durch das Produkt der einzelnen Matrizen ausdrücken:

$$M_{Sys} = \prod_{j=1}^q M_j \quad (3.16)$$

Der Transfermatrixformalismus ermöglicht es die Eigenschaften beliebig komplexer Schichtsysteme zu berechnen. Er ist in vielen gängigen Softwarepaketen zum Dünnschichtdesign implementiert [30–32].

3.2 Mechanische Eigenschaften

3.2.1 Härte

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Festkörpern werden eine ganze Reihe von Kriterien herangezogen. Eine häufig hierzu genutzte Eigenschaft ist die Härte. Trotz der weiten Verbreitung der Härte als Charakteristikum von Festkörpern erweist sich eine präzise Definition als problematisch.

Die allgemeine Definition von Härte als „der Widerstand, welcher ein Körper dem Eindringen eines anderen, härteren Körpers entgegensetzt“ bezieht sich auf die Eindringhärte und berücksichtigt zunächst nicht die Ritzhärte. Die bekannteste Ritzhärteskala dürfte die nach Mohs sein. Diese bewertet Stoffe relativ zueinander auf einer einheitenlosen Skala von 1 (Talk) bis 10 (Diamant). Diese qualitative Abstufung lässt sich allerdings nur eingeschränkt in eine quantitative Eindringhärte überführen [58]. Grundsätzlich spielen Ritzhärten außerhalb der Mineralogie aber nur eine geringe Rolle.

Zur Bestimmung der Eindringhärte wird ein Eindringkörper (Indenter) unter definierten Bedingungen gegen den Prüfkörper gepresst. Leider existiert eine Vielzahl von Härteprüfverfahren, welche sich in Form und Material des Indenters und der Bezugsgröße (Abrucktiefe oder Abdruckfläche) unterscheiden. Beim Verfahren nach Rockwell wird die Härte aus der Eindringtiefe eines Kugel- oder Kegelförmigen Indenters aus Stahl bestimmt [59]. Das Verfahren nach Brinell verwendet kugelförmige Hartmetallindenter und vermisst die Abdruckgröße [60, 61]. Bei der Vickers- und der Knoop-Härte werden hingegen unterschiedlich geformte Diamantpyramiden als Indenter verwendet [62, 63]. Die Abdruckgrößen bewegen sich dabei je nach Test im Bereich zwischen Milli- und Mikrometern.

Beim Übergang zur Nanoindentation werden in der Regel dreiseitige Diamantpyramiden (Berkovich-Indenter) verwendet. Mit steigender Indentationskraft kommt es zunächst zu einer elastischen, später zu einer plastischen Deformation der Probe. Ist die plastische Zone vollständig ausgebildet bleibt das Verhältnis zwischen Indentationskraft und Kontaktfläche konstant. Diesen Kontaktdruck definiert man als Indentationshärte [64].

Grundsätzlich lassen sich die verschiedenen Härtewerte innerhalb gewisser Grenzen ineinander umwerten. Neben der Materialpaarung und der Kontaktgeometrie wird die gemessene Härte auch durch weitere Effekte wie etwa Rissbildung in spröden, kriechen bei elastischen Materialien oder thermischer Drift bei sehr kleinen Indentationen beeinflusst. Zudem gibt es, abhängig von der Größenskala in der die Messung erfolgt, deutliche Abweichungen zwischen den gemessenen Härtewerten [65]. Es zeigt sich somit, dass die Härte keine spezifische Materialeigenschaft, sondern eine Eigenschaft der jeweiligen Kontaktpaarung ist.

Bei der Untersuchung dünner Schichten wird die Auswertung durch die geringe Schichtdicke zusätzlich erschwert. Soll die Härte einer Schicht unabhängig vom Substrat gemessen werden, wird üblicherweise die 10%-Regel angewandt. Diese empirische Nahrungsregel besagt, dass der Substrateinfluss vernachlässigt werden kann, solange die Eindringtiefe der Härtemessung 10% der Schichtdicke nicht übersteigt. Typische Dicken für Schichten in optischen Systemen liegen bei 200 nm oder weniger. Dies reduziert die verfügbare Eindringtiefe auf weniger als 20 nm. Indenter können jedoch nicht beliebig spitz gefertigt werden. Typischerweise haben diese Spitzendurchmesser von 50 nm oder mehr. Dies begrenzt die minimal erreichbare Eindringtiefe und die Ausdehnung der plastischen Zone. Die Bestimmung der Härte dünner Schichten ist daher nicht praktikabel.

Ein weiterer Grund spricht ebenfalls gegen die Verwendung der Härte zum Beschrei-

ben des Verhaltens optischer Schichtsysteme. Diese bestehen in der Regel aus einem Substrat und zwei oder mehr Schichtmaterialien welche sich in mindestens vier unterschiedlich dicken Schichten anordnen. Im Fall geschichteter Materialien erstreckt sich die Wechselwirkung mit dem Indenter jedoch über die oberste, durch die Härte beschriebene, Schicht hinaus durch das gesamte Schichtsystem bis hinab in das Substrat.

Es ist nicht zielführend derart komplexe Systeme mit der Härte als einer von weiteren Parametern abhängenden Systemeigenschaft beschreiben zu wollen. Sinnvoller ist die Verwendung materialspezifischer Eigenschaften welche die Reaktion des jeweiligen Schichtmaterials auf äußere Kräfte wiedergeben. In Verbindung mit einem Modell welches das Zusammenwirken der einzelnen Materialien beschreibt werden so Vorhersagen über das Verhalten eines Systems ermöglicht.

3.2.2 Elastizitätsmodul

In Ruhelage befinden sich die Atome eines Festkörpers in einem festgelegten Abstand zueinander. Dieser Abstand ergibt sich aus dem Gleichgewicht der zwischen den Atomen wirksamen abstoßenden Kräften kurzer Reichweite (Pauli Abstoßung) und anziehenden Kräften langer Reichweite. Die Art der auftretenden Wechselwirkung ist abhängig von der im Festkörper vorliegenden Bindungsart (ionisch, kovalent, metallisch, von-der-Waals) [66]. Allgemein lässt sich das Potential zwischen zwei Atomen in der Form

$$W(r) = Ar^{-m} - Br^{-n}; m > n \quad (3.17)$$

darstellen, wobei Ar^{-m} den abstoßenden und Br^{-n} den anziehenden Anteil des Potentials darstellt [67]. Der Verlauf des resultierenden Potentials bleibt qualitativ unverändert solange die Bedingung $m > n$ eingehalten wird. Die zwischen den Atomen wirksame Kraft ergibt sich aus der räumlichen Ableitung dieser Funktion.

$$F(r) = W'(r) = -\frac{m}{r}Ar^{-m} + \frac{n}{r}Br^{-n}; m > n \quad (3.18)$$

Abbildung 3.2 zeigt die Potentiale sowie die daraus resultierende Kraft exemplarisch in willkürlichen Einheiten. Die gestrichelten Linien stellen das abstoßende und das anziehende Potential dar, die schwarze Linie das resultierend Potential und die rote Linie die resultierende Kraft.

Im Gleichgewichtsabstand x_0 sind die Atome über die Bindungsenergie w_0 aneinander gebunden. Eine Auslenkung aus der Ruhelage führt zu einer rückstellenden Kraft F . Der Verlauf der Kraft lässt sich annäherungsweise über die Sinusfunktion

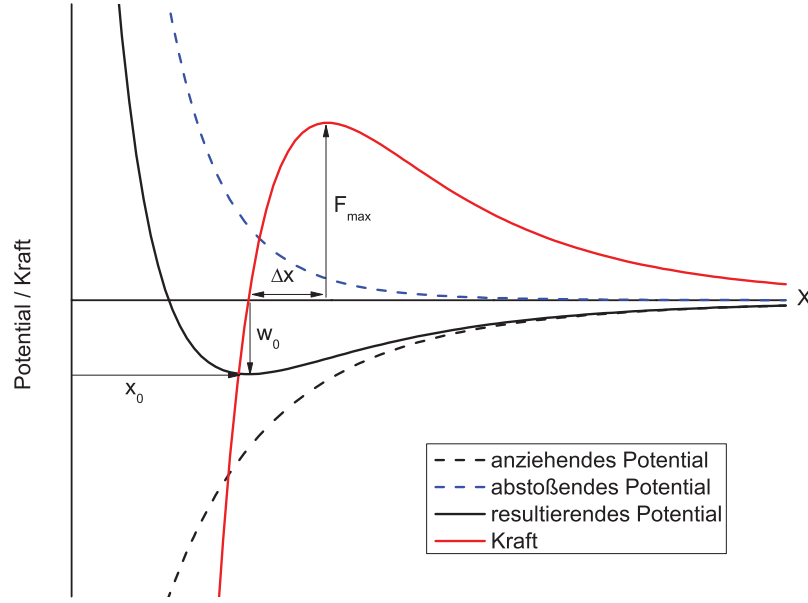


Abbildung 3.2: Allgemeine Darstellung der Bindungsenergie sowie der resultierenden Kraft in willkürlichen Einheiten. Hier mit $m=12$ und $n=6$ (Lennard-Jones-Potential).

$$F(x) = F_{max} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{x}{\Delta x}\right) \quad (3.19)$$

beschreiben [1]. Hierbei ist x die Auslenkung aus der Ruhelage x_0 und Δx der Abstand zwischen der Ruhelage und dem Kraftmaximum F_{max} . Für kleine Auslenkungen gilt $\sin x \approx x$, womit sich die Kraft in einer dem Hook'schen Gesetz entsprechenden Form als

$$F(x) = \left[\frac{F_{max}\pi}{2\Delta x} \right] x \quad (3.20)$$

angeben lässt. Unter der Prämisse, dass der betrachtete Körper homogen und isotrop ist, kann man nun von der Kraft einer einzelnen Bindung zur Spannung in einer Einheitsfläche A mit N Bindungen übergehen. Hierzu wird lediglich ein konstanter Faktor N/A , welcher aus der Dichte des Materials abgeschätzt werden kann, multipliziert. Die Dehnung ϵ ist definiert als Quotient zwischen Auslenkung x und Ruhelage x_0 . Somit ergibt sich für das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung:

$$\frac{\sigma}{\epsilon} = \left[\frac{\sigma_{max}\pi}{2\Delta x} x \right] / \frac{x}{x_0} = \left[\frac{\sigma_{max}\pi x_0}{2\Delta x} \right] = E \quad (3.21)$$

Der Elastizitätsmodul als Quotient von Spannung σ und Dehnung ϵ ist somit eine materialspezifische Konstante, welche von Art und Stärke der molekularen Bindung, der inneren Struktur sowie der Dichte des Materials, nicht jedoch von der äußeren Einwirkung auf das Material abhängt. Die Unabhängigkeit des E-Moduls von äußeren Einflüssen gilt aufgrund der durchgeführten Näherung für kleine Auslenkungen nur im Bereich reversibler elastischer Deformation. Zur Beschreibung des Materialverhaltens beim Auftreten plastischer Deformationen ist der E-Modul nicht geeignet. Auf die Bestimmung des E-Moduls mittels Indentationsverfahren wird später eingegangen.

3.2.3 Spannungstensor

Wird ein Körper mechanisch belastet, so kommt es zu einer Deformation dieses Körpers und es baut sich ein Spannungsfeld auf. Dieses umfasst auch im Fall einfacher punktueller Belastung neben der Spannung parallel zur Belastungsrichtung auch Spannungen senkrecht zur Belastungsrichtung sowie mehrere Scherspannungen. Die vollständige Beschreibung des Spannungszustandes eines belasteten Körpers erfolgt durch den Spannungstensor.

Allgemein ist die Spannung σ definiert als der Quotient einer Kraft F welche auf die Fläche A einwirkt. Betrachtet man einen räumlich ausgedehnten Körper, so ist bei der Beschreibung des Spannungsfeldes die Orientierung der Kräfte und Flächen zu berücksichtigen. Legt man kartesische Koordinaten mit den Koordinatenachsen x , y und z zugrunde, so lässt sich eine einwirkende Kraft in die Komponenten dF_x , dF_y und dF_z zerlegen. Ebenso weisen die Flächen, auf welche eine Kraftkomponente einwirkt, eine Normale zu einer der Koordinatenachsen auf. Abbildung 3.3 verdeutlicht links die Ausrichtung der Kraftkomponenten und Flächen.

Der Spannungstensor ist ein Tensor 2. Stufe mit insgesamt 9 Komponenten. Die einzelnen Komponenten werden mit σ_{ab} bezeichnet. Der Index a bezeichnet die Ausrichtung der Flächennormalen, der Index b die Ausrichtung der Kraftkomponente. Es gilt also:

$$\sigma_{xx} = \frac{dF_x}{dydz} \quad (3.22)$$

Wirkt die Kraftkomponente parallel zu einer Flächennormale spricht man von einer Normalspannung. Der doppelte Index wird in diesem Fall üblicherweise weggelassen. Wirkt die Kraft senkrecht zur Flächennormale, so handelt es sich um eine Scherspannung. Diese werden mit einem τ anstelle eines σ bezeichnet. Abbildung 3.3 zeigt rechts die Orientierung der einzelnen Komponenten des Spannungstensors. In Matrixschreibweise

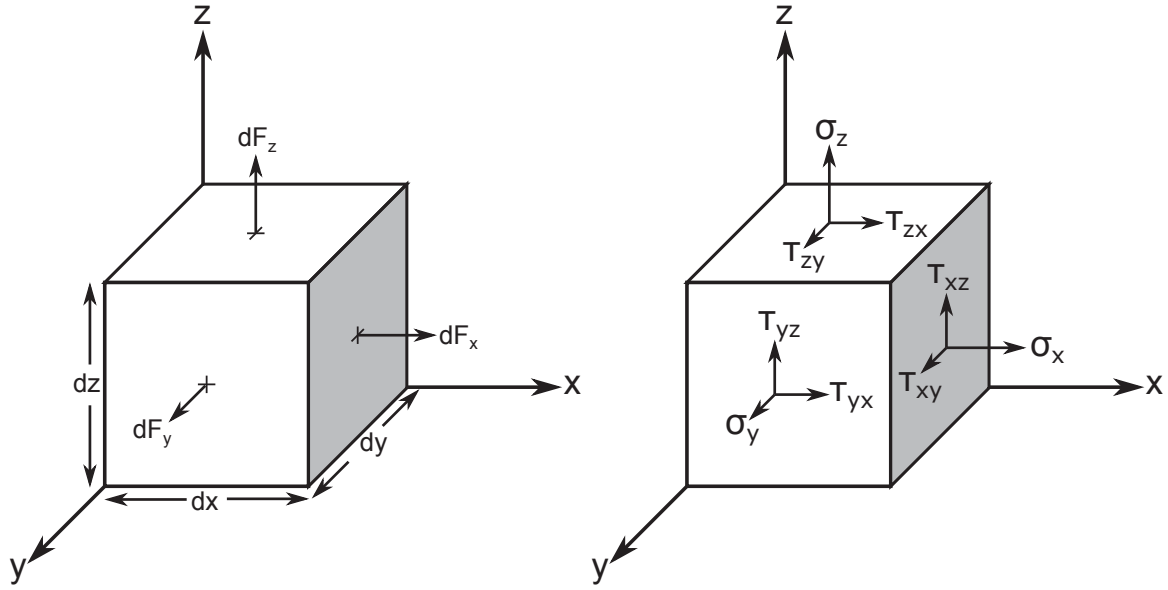


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines verspannten Volumenelementes. Links: Orientierung der Flächen und Kraftkomponenten. Rechts: Komponenten des Spannungstensors

lautet ein vollständiger Spannungstensor somit:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

Da das betrachtete Volumenelement durch die einwirkende Kraft elastisch deformiert, nicht jedoch bewegt oder in Rotation versetzt wird, ist dieser Tensor symmetrisch. Für die auftretenden Scherspannungen gilt $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$ und $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ [1]. Die Bezugskoordinaten für das Volumenelement können frei gewählt werden. Aufgrund seiner Symmetrie lässt sich der Spannungstensor durch eine geeignete Drehung der Bezugskoordinaten somit diagonalisieren [68]. Derartige Koordinatentransformationen ändern ausschließlich die Gestalt des Spannungstensors, der Belastungszustand des Volumenelementes bleibt unverändert.

Im diagonalisierten Spannungstensor treten keine Scherspannungen mehr auf. Die auftretenden Normalspannungen werden Hauptspannungen genannt und mit σ_1 , σ_2 und σ_3 bezeichnet. Per Definition gilt $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$. Im Folgenden werden diese Hauptspannungen zur Formulierung des Fließkriteriums herangezogen.

3.2.4 Fließgrenze und Fließkriterium

Über den Elastizitätsmodul lässt sich die elastische Deformation dünner Schichten gut beschreiben. Diese elastischen Deformationen sind allerdings reversibel und führen somit nicht zu einer Schädigung der Schicht. Um eine Beschichtung dauerhaft zu verändern muss eine plastische Deformation erfolgen. Die Fließgrenze Y , nach der englischen Bezeichnung „Yield Strength“, kennzeichnet den Übergang von elastischer Deformation zum plastischen Fließen.

Zur Feststellung, ob sich ein Körper unter einer gewissen Last elastisch oder plastisch deformiert, wird ein Fließkriterium benötigt. Dieses berechnet aus dem Spannungstensor eine skalare Vergleichsspannung. Ist die Vergleichsspannung höher als die Fließgrenze kommt es zum plastischen Fließen, andernfalls liegt eine elastische Deformation vor.

Die Gestalt des Spannungstensors ist abhängig von den gewählten Bezugskordinaten. Das Einsetzen der plastischen Deformation erfolgt hingegen unabhängig vom betrachteten Bezugssystem bei einer definierten Belastung. Daher bietet sich das scherspannungsfreie Hauptspannungssystem als Ausgangspunkt zur Definition eines Fließkriteriums an. Es existieren verschiedene Fließkriterien. Eines der gebräuchlichsten ist die von Mises Vergleichsspannung [69].

Diesem liegt die Annahme zugrunde, dass das Einsetzten plastischen Fließens unabhängig von den hydrostatischen, aus allen Richtungen gleichmäßig auf den Körper einwirkenden, Spannungen ist. Lediglich die hiervon abweichenden Spannungskomponenten liefern einen Beitrag. Die Berechnung erfolgt über die Differenz der Hauptspannungen. Es gilt:

$$\sigma_{vM} = \sqrt{\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad (3.24)$$

Ist die von Mises Spannung σ_{vM} größer als die Fließgrenze Y , so kommt es zu einer plastischen Deformation des belasteten Körpers.

An ausreichend großen Körpern wird die Fließgrenze, in diesem Zusammenhang auch als Streckgrenze bezeichnet, in einem einachsigen Zugversuch bestimmt. Per Definition ist die Spannung, bei der nach der Entlastung der Probe eine verbleibende Dehnung von 0,2% vorliegt, die Fließgrenze. An dünnen Schichten ist eine Bestimmung der Fließgrenze auf diese Weise jedoch nicht möglich.

Experimentell lässt sich die Fließgrenze dünner Schichten aus Scratchtests bestimmen. Hierbei muss sichergestellt sein, dass die Fließgrenze des Substrates deutlich oberhalb der erwarteten Fließgrenze der Schicht liegt. Plastisches Fließen im Substrat würde ei-

ne sinnvolle Auswertung der Messung verhindern. Zunächst wird eine Diamantspitze bei möglichst geringer Last über die Probenoberfläche geführt und das Oberflächenprofil bestimmt. Anschließend wird dieselbe Strecke bei linear ansteigender Last erneut abgefahren und abschließend ein zweites Oberflächenprofil erstellt. Ab der Stelle, an der eine Abweichung der beiden Oberflächenprofile auftrat, kam es zu einer plastischen Deformation. Aus der bekannten Geometrie der Spitze und der angelegten Last lässt sich nun die Fließgrenze bestimmen.

Alternativ kann mit der Image Load Method (3.4.3) aus den Daten eines klassischen Indentationsversuchs die von Mises Spannung für den Moment der beginnenden Entlastung bestimmt werden. Da ab diesem Moment der Indenter wieder von der Probe entfernt wird, ist dies die Spannung, ab der das plastische Fließen endet und somit wiederum die Fließgrenze. Auch in diesem Fall muss sichergestellt werden, dass die Fließgrenze des Substrates höher liegt als die der Schicht.

Um das mechanische Verhalten von Festkörpern korrekt zu beschreiben benötigt man zudem die Querkontraktionszahl ν . Diese dimensionslose Zahl beschreibt das Verhältnis zwischen Breitenkontraktion und Längenexpansion eines Körpers unter einachsigem Zug. Die theoretischen Grenzwerte für ν liegen zwischen 0 für absolut formstabile Materialien und 0,5 für inkompressible, scherspannungsfreie Flüssigkeiten. Da die Querkontraktionszahl dünner Schichten messtechnisch nicht zu ermitteln ist, wird annäherungsweise der Bulkwert des jeweiligen Materials verwendet. Dieser liegt für die untersuchten Materialien zwischen 0,2 und 0,3.

3.3 Indentationsmessungen

Indentationsmessungen haben sich als ein Standardverfahren zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Festkörpern etabliert. Es gibt dabei zwei unterschiedliche Messmodi. Bei der quasistatischen Messung wirkt eine definierte Kraft auf den Indenter und die Entlastungskurve wird zur Bestimmung der Probeneigenschaften herangezogen. Bei der dynamischen Indentationsmessung wird die primäre Kraft der quasistatischen Messungen mit einer kleinen, sinusförmig modulierten Kraft überlagert. Dies ermöglicht eine kontinuierliche, nach der Eindringtiefe aufgelöste, Messung der mechanischen Eigenschaften.

Zunächst soll die quasistatische Indentation vorgestellt werden. Diese wurde zuerst entwickelt und ist dementsprechend weit verbreitet. Die entsprechende Prüfnorm basiert auf der Auswertung nach der Oliver-Pharr-Methode [48, 49, 70]. Hierbei wird die

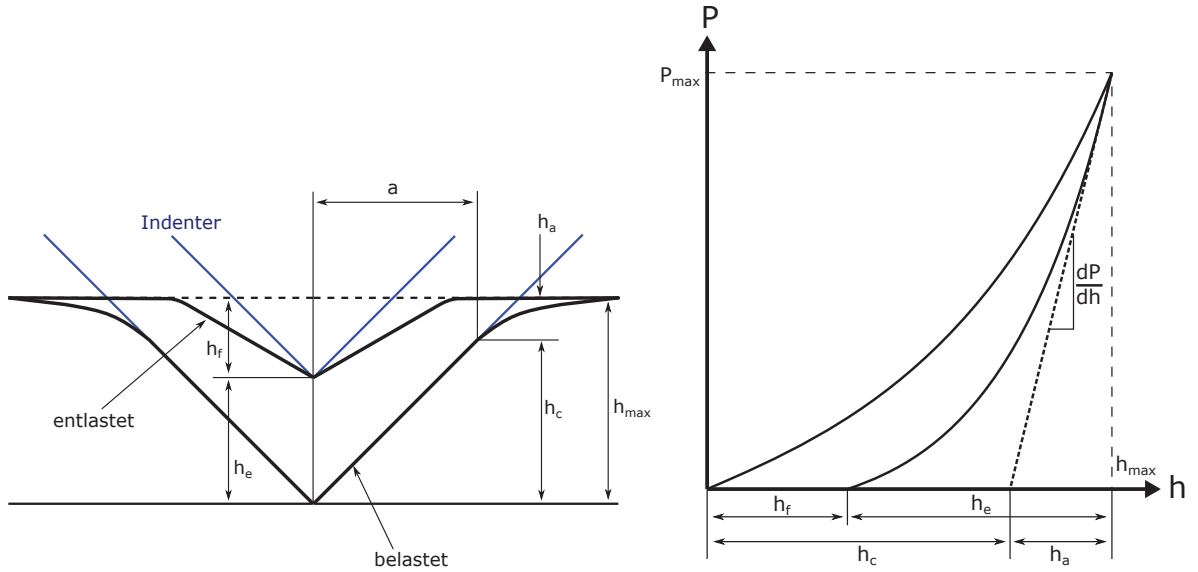


Abbildung 3.4: Skizze zum Ablauf einer Indentationsmessung. Links: Probenoberfläche mit Indenter. Rechts: Last-Tiefen-Kurve

zu untersuchende Probe durch einen Indenter, meist eine dreiseitige Diamantpyramide (Berkovich), bis zu einer Maximallast P_{\max} belastet und anschließend entlastet. Sowohl die einwirkende Last als auch die dazugehörige Eindringtiefe des Indenters werde kontinuierlich aufgezeichnet. Abbildung 3.4 zeigt links schematisch die Probenoberfläche vor, während und nach der Belastung. Rechts ist die entsprechende Last-Tiefen-Kurve dargestellt.

Während der Belastungsphase kommt es in der Probe sowohl zu plastischer als auch elastischer Deformation. Mit anliegender Maximallast P_{\max} beträgt die maximale Eindringtiefe h_{\max} . In der Entlastungsphase geht nur die elastische Deformation wieder zurück, nach der vollständigen Entlastung verbleibt eine Resteindringtiefe h_f . Der elastische Anteil der Eindringtiefe wird als h_e bezeichnet. Der Indenter steht nicht über den gesamten deformierten Bereich in Kontakt mit der Probe. Der radiale Abstand zwischen Indenterspitze und der Kontaktgrenze wird als Kontaktradius a bezeichnet. Die Kontakttiefe h_c ist die Tiefe über die der Indenter Kontakt mit der Probe hat, die Tiefe h_a kennzeichnet die Lage der Kontaktrandes unter der ursprünglichen Probenoberfläche. Es gilt:

$$h_{\max} = h_e + h_f = h_c + h_a \quad (3.25)$$

Grundsätzlich deformiert sich bei Indentationen nicht nur die Probe, sondern ebenso der Indenter. Statt des E-Moduls der Probe (E_P, ν_P) wird daher ein reduzierter E-Modul

E_r gemessen, welcher durch die Eigenschaften des Indenters (E_I , ν_I) beeinflusst ist.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_I^2}{E_I} + \frac{1 - \nu_P^2}{E_P} \quad (3.26)$$

Die mit der Entlastung der Probe einsetzende elastische Rückfederung wird zur Bestimmung des E-Moduls verwendet. Die Kontaktsteifigkeit S der Probe wird für beliebige rotationssymmetrische Indenter über die Gleichung

$$S = \frac{dP}{dh} = 2E_r \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \quad (3.27)$$

beschrieben [71]. Da die üblicherweise verwendeten Berkovich Indenter nicht rotationssymmetrisch sind, sondern eine dreizählige Symmetrie aufweisen wird zur Bestimmung des E-Moduls noch ein Korrekturterm β eingeführt. Gebräuchlich ist die Abschätzung $\beta = 1,034$, wobei andere Untersuchungen auch größere Werte befürworten [64]. Letztlich ergibt sich zur Bestimmung des E-Moduls folgende Formel:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (3.28)$$

Allgemein lässt sich die Last-Tiefen-Kurve für verschiedene rotationssymmetrische Indenter durch eine Potenzfunktion darstellen [72]. Die bei Nanoindentationen aufgenommenen Messwerte der Entlastungskurve lassen sich ausgezeichnet über eine Potenzfunktion der Form

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (3.29)$$

beschreiben [48]. α und m sind versuchsspezifische Konstanten die durch einen iterativen Fit an die Messwerte bestimmt werden. Die Bestimmung der Kontaktfläche A erfolgt über die Flächenfunktion des Berkovich Indenters. Geometrisch perfekte Berkovichindenter haben die Flächenfunktion

$$A = 24,5h_c^2 \quad (3.30)$$

Aufgrund der durch die Belastung auftretende Oberflächen deformation ist die Kontakttiefe h_c nicht direkt messbar. Die Lage des Kontaktflächenrandes ist nach Sneddon jedoch weitgehend proportional zur Kontaktsteifigkeit der Probe [72]. Somit gilt:

$$h_c = h_{max} - h_a = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S_{max}} \quad (3.31)$$

Der Faktor ϵ repräsentiert die Indentergeometrie und beträgt in diesem Fall 0,75 [1]. Somit sind alle Größen zur Messung des E-Moduls mittels Nanoindentationsversuch bestimmt. Bei der praktischen Anwendung sind jedoch einige Einschränkungen zu berücksichtigen.

Die diesem Verfahren zugrundeliegende Theorie betrachtet das zu untersuchende Material als einen homogenen und isotropen Halbraum. Bei polykristallinen Festkörpern liegt die Größe des Eindrucks üblicherweise oberhalb der Kristallitgröße, so dass über mehrere unterschiedlich orientierte Kristallite gemittelt wird. Somit kann die Annahme eines homogenen und isotropen Körpers für polykristalline oder amorphe Festkörper als erfüllt betrachtet werden. Bei monokristallinen Festkörpern ist hingegen die Orientierung von Indenter und betrachteter Indentationsebene zu berücksichtigen [73, 74].

Die Annahme eines elastischen Halbraums wird für massive Festkörper erfüllt. Die Deformation des Indenters wird im reduzierten E-Modul berücksichtigt und kann bei bekannten Indenterparametern korrigiert werden. Problematisch ist jedoch die Auswertung der Indentation dünner Schichten. Der reduzierte E-Modul enthält hier Komponenten für die Schicht, das Substrat und den Indenter. Abhängig von der gewählten Eindringtiefe ändern sich die Anteile der jeweiligen Komponenten. Die Norm DIN 14577-4 [49] sieht zur Bestimmung des E-Moduls dünner Schichten die wiederholte Messung des E-Moduls bei unterschiedlichen Eindringtiefen vor. Über eine lineare Extrapolation auf eine Eindringtiefe 0 soll dann der E-Modul der reinen Schicht ermittelt werden. Zwar ermöglicht dieser Ansatz eine Abschätzung des E-Moduls der Schicht, nichtlineare Effekte, wie die auch bei niedrigen Kontakttiefen auftretende Spitzenverrundung des Indenters, werden jedoch vernachlässigt. Messtechnisch zeigen besonders flache Eindrücke zudem ein deutlich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis. Außerdem erfolgen die Messungen an unterschiedlichen Punkten der Oberfläche, so dass lokale Inhomogenitäten die Ergebnisse verfälschen können.

Um den E-Modul dünner Schichten besser bestimmen zu können, wurde die quasistatische Indentation zur dynamischen Indentation, auch als Continuous Stiffness Measurement (CSM) bezeichnet, weiterentwickelt. Hierbei wird während der Belastungsphase des Indenters die linear ansteigende Primärlast mit einer weiteren kleinen, sinusförmig modulierten Kraft überlagert [75]. Dadurch entstehen anstelle einer Entlastungskurve für die gewählte Maximallast viele kleine Entlastungszyklen über den gesamten Kraftbereich bis zur Maximallast. Da jeder dieser Entlastungszyklen auf einen Teilbereich der Maximallast entfällt, kann der E-Modul für die dazugehörige Eindringtiefe bestimmt werden. Zudem kann zur Auswertung der Entlastungskurven anstelle der schwer zu be-

stimmenden Kontaktfläche die Phasenverschiebung zwischen sinusförmiger Kraft und auftretende Auslenkung herangezogen werden [76].

Die dynamische Indentation ermöglicht somit eine tiefenaufgelöste Bestimmung des E-Moduls eines Schichtsystems. Die, verglichen mit der quasistatischen Indentation, kurzen Zeiten der untersuchten Entlastungsvorgänge verringern den Einfluss der thermischen Drift als Fehlerquelle. Andererseits erhöhen die vergleichsweise kleinen Amplituden der Be- und Entlastungskurven die Anforderungen an die Messgenauigkeit und verschlechtern das Signal/Rausch-Verhältnis. Zudem ist die stetige Änderung der primären Last als Untergrund der einzelnen Zyklen zu berücksichtigen. Abhängig von der Viskosität der untersuchten Materialien kann Kriechen als weitere Fehlerquelle auftreten.

Bei der als Quasi Continuous Stiffness Measurement (QCSM) bezeichneten Variante der dynamischen Indentation erfolgt die Überlagerung der Primärlast mit der sinusförmigen Kraft nicht während der gesamten Belastung. Stattdessen wird die Primärlast bei definierten Kraftwerten für einige Sekunden konstant gehalten und die modulierte Prüfkraft zugeschaltet. Dadurch können mehrere Entlastungskurven für eine Eindringtiefe aufgezeichnet und gemittelt werden. Dies verbessert für die jeweilige Messung das Signal/Rausch Verhältnis, reduziert den Einfluss des Materialkriechens, erhöht aber durch die längere Messzeit die Anfälligkeit für thermische Drift.

3.4 Modelle zum elastischen Verhalten dünner Schichten

Prinzipiell ermöglicht die dynamische Indentation eine Bestimmung der E-Moduln von Schichtsystemen. Allerdings erhöht sich der messtechnische Aufwand gegenüber der quasistatischen Indentation erheblich. Eine Alternative um die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten zu bestimmen, ist die Weiterentwicklung des zugrunde liegenden Modells. Der Übergang von einem elastischen Halbraum hin zu einem geschichteten Halbraum ermöglicht die Bestimmung der Schichteigenschaften aus den Messdaten einer quasistatischen Indentation sofern die Parameter des Substrates bekannt sind. Die dazu nötigen Schritte sollen im Folgenden vorgestellt werden.

3.4.1 Effektiver Indenter

Wie zuvor festgestellt wurde, lässt sich die Entlastungskurve einer Indentationsmessung über eine Potenzfunktion der Form $P = \alpha(h - h_f)^m$ darstellen. Die für den Exponenten m

experimentell bestimmten Werte sind abhängig von der Indentergeometrie, liegen jedoch üblicherweise im Bereich von 1,2 bis 1,6 [48]. Es gibt somit erhebliche Abweichungen zu dem für kegelförmige Indenter berechneten Theoriewert von 2 [72]. Der für Rotationsparaboloide berechnete Wert von 1,5 passt deutlich besser zu den gemessenen Werten, lässt sich aber im Grunde nicht mit der Geometrie der Berkovichindenter vereinbaren.

Eine genauere Untersuchung dieses Problems führte zum Konzept des effektiven Indenters [77]. Zur anschaulichen Herleitung wird der Indentationsvorgang in drei Phasen gegliedert. Zunächst die Belastungsphase, während der die angelegte Last bis zur Maximallast P_{\max} erhöht wird. Der Indenter dringt in die Probe ein und es kommt sowohl zur elastischen als auch zur plastischen Deformation der Probe. Es folgt der „Moment beginnender Entlastung“. Die volle Last P_{\max} liegt an, wird jedoch nicht weiter erhöht. Die plastische Deformation stoppt, die Probe verbleibt jedoch in einem elastisch deformierten Zustand. Abschließend die Entlastungsphase. Die angelegte Last wird auf 0 reduziert. Die Probe ist nicht mehr elastisch deformiert, aufgrund der plastischen Deformation verbleibt jedoch ein Restabdruck. Ein erneutes Belasten des Indenters würde bis zur Last P_{\max} ausschließlich in elastischer Deformation resultieren, mit Erreichen von P_{\max} wäre derselbe Zustand wie im Moment beginnender Entlastung wiederhergestellt.

Die erste Belastung ist somit ein elastisch-plastischer Vorgang, während die Ent- und eine anschließende Wiederbelastung rein elastische Prozesse sind. Der Unterschied zwischen Be- und Entlastung liegt in der eingetretenen Oberflächendeformation. Während die Geometrie der Belastung durch einen kegelförmigen Indenter auf einem ebenen Halbraum korrekt wiedergegeben wird, handelt es sich bei der Entlastung um einen kegelförmigen Indenter auf einem deformierten Halbraum. Um diese Situation theoretisch betrachten zu können, wird ein Effektiver Indenter definiert.

Betrachtet werde ein kegelförmiger Indenter über einer plastisch deformierten Oberfläche. Sei r der radiale Abstand von der Indenterspitze und $u(r)$ der Abstand zwischen der deformierten Probenoberfläche und der Indenteroberfläche, so ist $z = u(r)$ die Funktion, welche die Geometrie des Effektiven Indenters über einem ebenen Halbraum beschreibt. Abbildung 3.5 zeigt die Umformung schematisch. Es gilt:

$$z = Br^n \quad (3.32)$$

Kennzeichnend für den effektiven Indenter ist, dass er unter einer Belastung P dieselbe elastische Deformation in einer ebenen Oberfläche hervorruft, wie der zugehörige reale Indenter eine zuvor plastisch deformierte Oberfläche verformt. Dies bedeutet, dass das vom effektiven Indenter erzeugte Spannungsfeld identisch ist mit dem, welches beim

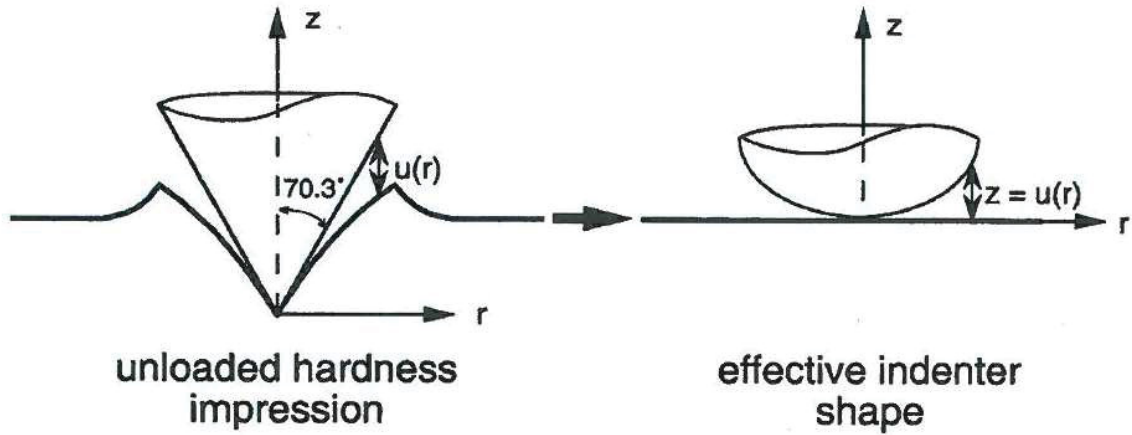


Abbildung 3.5: Übergang vom realen zum effektiven Indenter aus [77]

Indentationsversuch während der Entlastungsphase bei derselben Last vorliegt. Des Weiteren ist der Exponent n über

$$m = 1 + 1/n \quad (3.33)$$

mit dem Exponenten m der Entlastungskurve verknüpft [77]. Somit kann der effektive Indenter aus der Form der Entlastungskurve bestimmt werden. Das Konzept des effektiven Indenters liefert eine gute Erklärung für die beobachtete Abweichung der Entlastungskurve vom theoretisch erwarteten Wert der entsprechenden Indentergeometrie. Allerdings ist es bisher nicht möglich für eine Kontaktgleichung der Form

$$w_p(r) + w_i(r) = h - z(r) = h - br^n \quad (3.34)$$

das vollständige Spannungsfeld unter dem Indenter zu berechnen. Hierbei beschreiben $w_p(r)$ und $w_i(r)$ die Deformation von Probe und Indenter und h die Annäherung eben dieser. Um das Konzept des effektiven Indenters zur Berechnung des vollständigen Spannungsfeldes nutzbar zu machen, bedarf es einer Erweiterung des klassischen Hertzschen Ansatzes.

3.4.2 Erweiterter Hertzscher Ansatz

Erste Untersuchungen zum elastischen Kontakt von Festkörpern gehen auf Heinrich Hertz zurück [78]. Dieser berechnete die Oberflächen deformation sich berührender Paraboloiden mit einer Kontaktgleichung der Form

$$w_p(r) + w_i(r) = h - \frac{r^2}{d_0}, \forall r \leq a \quad (3.35)$$

und die zugehörige Kontaktdruckverteilung

$$\sigma_{zz}(r, z = 0) \propto (a^2 - r^2)^{1/2}, \forall r \leq a \quad \text{und} \quad \sigma_{zz}(r, z = 0) = 0, \forall r > a \quad (3.36)$$

Der Parameter d_0 hängt hierbei von den Krümmungsradien der betrachteten Körper ab. Eine Betrachtung aller Elemente des Spannungstensors im deformierten Volumen war allerdings noch nicht möglich. Erst mit der Weiterentwicklung der Potentialtheorie gelang die vollständige Lösung des Hertzschen Kontaktproblems [79, 80].

Zum einen ermöglicht dies nun die Bestimmung des E-Moduls einer Probe aus rein elastischen Indentationsmessungen sofern Indentationslast sowie E-Modul, Poissonzahl und Kugelradius des Indenters bekannt sind. Zum anderen kann bei bekannten Materialparametern von Probe und Indenter der komplette elastische Spannungszustand für beliebige Lasten berechnet werden. Sind weitere Materialparameter, wie etwa die Fließgrenze, bekannt, so kann dies zur Abschätzung von kritischen Lasten, die zu Schädigungen der Probe führen, verwendet werden.

Die Lösung des klassischen Hertzschen Kontaktproblems beschreibt jedoch primär kugelförmige Kontaktgeometrien. Sie ist nicht zur Behandlung einer allgemeineren effektiven Indentergeometrie geeignet. Um das Spannungsfeld beliebiger rotationssymmetrischer Indenter berechnen zu können, erweiterte Schwarzer den Hertzschen Ansatz von einfachen Paraboloiden zu einer Superposition von Paraboloiden grader Ordnung [81, 82].

Hierzu wird statt eines effektiven Indenters der Form $z(r) = Br^n$ ein Polynom der Form $z(r) = \frac{r^2}{d_0} + \frac{r^4}{d_2} + \frac{r^6}{d_4} + \frac{r^8}{d_6}$ an die Entlastungskurve einer Indentation angefitet. Daraus ergibt sich die Kontaktgleichung

$$w_p(r) + w_i(r) = h - \frac{r^2}{d_0} - \frac{r^4}{d_2} - \frac{r^6}{d_4} - \frac{r^8}{d_6} \quad (3.37)$$

mit dem entsprechenden Kontaktdruck

$$\sigma_{zz}(r, z = 0) \propto \sum_{n=0}^N c_n r^n (a^2 - r^2)^{1/2}, \forall r \leq a \quad \text{und} \quad \sigma_{zz}(r, z = 0) = 0 \forall r > a \quad (3.38)$$

Diese Kontaktgleichung ist vollständig lösbar. Damit lässt sich das Spannungsfeld beliebiger rotationssymmetrischer Indenter bestimmen. Somit können durch die Ausnut-

zung des Konzepts des effektiven Indenters die Entlastungskurven von Indentationen, unter Berücksichtigung der bei der Belastung aufgetretenen plastischen Deformation, ausgewertet werden.

Zusätzlich ermöglicht die Erweiterung des Hertzschen Ansatzes die Deformation sphärischer Indenter besser zu berücksichtigen. Experimentell wurde gezeigt, dass die mit kugelförmigen Indentern erzeugten Abdrücke zum Teil kleinere Krümmungsradien aufwiesen, als nach der klassischen Hertzschen Theorie zu erwarten wären [83]. Ein Vergleich zwischen klassischem und erweitertem Hertzchen Ansatz zeigt, dass die klassische Näherung zu einer Überschätzung der Kontaktfläche neigt [82].

Der Vorteil gegenüber der Indentationsauswertung nach der Oliver-Pharr-Methode besteht darin, dass neben dem E-Modul auch die Fließgrenze des Probenmaterials bestimmt werden kann. Hierzu wird angenommen, dass die plastische Deformation auf die Probe beschränkt ist. Diese Annahme trifft bei den üblichen Diamantindentern nahezu immer zu. Da im Moment beginnender Entlastung keine weiteren plastischen Deformationen mehr auftreten, liegt ein rein elastischer Spannungszustand vor. Jede weitere infinitesimale Erhöhung der Last führt jedoch zu einem erneuten Einsetzen des plastischen Fließens. Daher stellt der im Moment beginnender Entlastung anliegende Maximalwert der von Mises Spannung gleichzeitig auch die Fließgrenze des Materials dar.

Diese Erweiterung des Hertzschen Ansatzes macht das Konzept des effektiven Indenters zur Berechnung von Spannungsfeldern nutzbar. Allerdings bleibt die Modellannahme eines homogenen elastischen Halbraumes noch immer bestehen. Um die Spannungsfelder von Schichtsystemen berechnen zu können ist es notwendig, den Übergang zu einem geschichteten Halbraum zu vollziehen.

3.4.3 Image Load Method

Die bisher vorgestellten Methoden berechnen das Spannungsfeld eines elastisch deformierten, homogenen, isotropen Halbraums. Der nächste Schritt, um die Spannungsfelder optischer Schichtsysteme berechnen zu können, ist somit der Übergang zu einem in Z-Richtung geschichteten Halbraum. Prinzipiell wird hierzu die aus der Elektrostatik bekannte Methode der Bildladung auf den mechanischen Kontakt zwischen Probe und Indenter übertragen.

Die Bildladungsmethode löst das Problem einer Ladungsverteilung in einem Volumen, welche am Rand des Volumens bestimmten Bedingungen unterliegt, durch einbringen fiktiver Bildladungen außerhalb des eigentlich betrachteten Volumens. Diese Bildladungen erfüllen die geforderten Randbedingungen ohne die Feldverteilung im Inneren des

betrachteten Volumens zu stören [84, 85].

Die sogenannte Methode der Bildkontakte (im englischen „Image Load Method“, ILM) funktioniert analog zur Bildladungsmethode. Betrachtet man anstelle eines homogenen Halbraumes einen geschichteten Halbraum ergeben sich an den Schichtgrenzen mehrere zusätzliche Randbedingungen für das Spannungsfeld. Zum einen müssen die Normalspannung σ_z und die Scherspannung τ_{xz} über die Grenzfläche hinweg stetig sein. Zum anderen müssen die in X- und Z-Richtung auftretenden Deformationen ebenfalls stetig sein, andernfalls käme es zu einer Rissbildung am Interface [41, 86].

Die ursprüngliche Potentialfunktion, welche das elastische Feld für den homogenen Halbraum löst, wird nun mit zusätzlichen Potentialen, welche fiktive Indenter außerhalb des jeweilig betrachteten Schichtvolumens darstellen, überlagert. Die konkrete Form dieser Potentiale ergibt sich aus den Randbedingungen und berücksichtigt so die Geometrie und die mechanischen Eigenschaften des Schichtsystems. Aus der resultierenden Potentialfunktion lassen sich anschließend die elastischen Felder des geschichteten Halbraumes berechnen.

Bei der Berechnung der elastischen Felder des geschichteten Halbraums werden die einzelnen Schichtdicken d_i , die E-Moduln E_i der Schichten, ihre Poissonzahlen ν_i sowie die durch den Indenter hervorgerufene Kontaktdruckverteilung berücksichtigt. Die Oberflächenstruktur wird nicht berücksichtigt. Die Annahme ideal glatter Oberflächen kann jedoch für die hier betrachteten Substrate und Beschichtungen mit rms Rauheiten von <2 nm als erfüllt betrachtet werden. Eine weitere vereinfachende Näherung ist die Annahme eines reibungsfreien Kontaktes zwischen Probe und Indenter. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Indentationen ohne laterale Kraftkomponente sind die Auswirkungen dieser Näherung vernachlässigbar. Bei der Betrachtung mehrachsiger Belastungen (kratzende Belastung) können jedoch Abweichungen an den Scherkomponenten des Spannungstensors auftreten.

Eine zusätzliche begrenzende Näherung dieses Modells ist die Annahme idealer Adhäsion zwischen Schicht und Substrat. Da die Adhäsion stark von der Materialkombination aus Schicht und Substrat sowie der verwendeten Prozessführung abhängt, ist die Belastbarkeit dieser Annahme im Einzelfall zu überprüfen. In dieser Arbeit werden verschiedene Schichtsysteme mechanisch belastet und die entstanden Schäden untersucht. Sofern Delaminationen auftreten, sind die im Modell errechneten Spannungszustände somit als Abschätzung eines oberen Grenzwertes zu betrachten. Das Spannungsfeld bei dem die ersten Schäden auftreten wird kleiner als die berechneten Werte sein.

Die Methode der Bildkontakte war zunächst auf Hertzsche Kontakte, also kugelförmige

Indenter beschränkt. Bereits in der frühen Form ließ sich mit Methode der Bildkontakte unter Verwendung sphärischer Indenter der E-Modul von 400nm dicken Schichten bestimmen [87, 88]. Eine vergleichende Betrachtung, der analytisch berechneten Spannungsfelder mit einer Simulation auf Basis der Finite Elemente Methode, zeigt, für den Bereich der rein elastischen Deformation, eine gute Übereinstimmung [89]. Mit dem Einsetzen plastischer Deformation ergeben sich erwartungsgemäß zunehmende Differenzen. Dafür unterliegt die analytische Lösung im rein elastischen Bereich nicht der begrenzten räumlichen Auflösung der FE-Methode.

Später erfolgte eine Kombination mit der Theorie des effektiven Indenters und der Erweiterung des Hertzschen Ansatzes [9]. Dies ermöglicht die Auswertung elastisch-plastischer Indentationen mit beliebigen (rotationssymmetrischen) Indentern. Dadurch sind der E-Modul und die Fließgrenze von Schichten mit Dicken < 100 nm über Indentationsmessungen zugänglich [90, 91].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das kommerziell erhältliche Softwarepaket „FilmDoctor Studio“ zur Berechnung der Spannungszustände belasteter Schichtsysteme genutzt [92]. Die zuvor genannten Modelle sind hier implementiert. Das Modul „Oliver&Pharr for Coatings“ (O&Pfc) wurde zur Auswertung der statischen Indentation verschiedener Einzelschichten im Kapitel 5.1.1 genutzt und den Ergebnissen einer dynamischen Indentation gegenübergestellt. Auf Basis der dort ermittelten E-Moduln werden im Kapitel 5.2 die Spannungszustände verschiedener Schichtsysteme mit dem Modul „FilmDoctor“ simuliert.

3.5 Schadensmechanismen und Versagenskriterien

Optische Interferenzschichtsysteme sind sehr komplexe Gebilde. Sie bestehen üblicherweise aus dem Substrat und mehreren Schichtmaterialien welche sich in Ihren mechanischen Eigenschaften zum Teil gravierend unterscheiden. Insbesondere beim Substrat reicht die Spannweite der E-Moduln von $\sim 3,5$ GPa bei Polymeren wie PMMA bis zu Saphir mit 445 GPa. Auch die auftretenden Dicken der Schichtsysteme variieren stark. Sind verlustarme Entspiegelungen für Laseranwendungen rund 100 nm dünn, so erreichen DWDM Filter für die optische Kommunikation Dicken von 25 μm und mehr.

Die Anzahl möglicher Schadensmechanismen und die relevanten Versagenskriterien sind ähnlich vielfältig [2]. Permanente Oberflächendeformationen mit oder ohne Materialabtrag, Rissbildung oder Delaminationen im Schichtstapel oder an der Substratgrenze um nur einige zu nennen. Die Größe dieses Parameterraumes macht Einschränkungen

notwendig. Der experimentelle Fokus dieser Arbeit liegt auf Entspiegelungen von Saphirsubstraten. Daher werden bevorzugt die für steife Systeme von niedriger bis mittlerer Dicke relevanten Schadensmechanismen untersucht.

Schon lange bekannt und in der Literatur gut dokumentiert ist die Entstehung sogenannter Hertzscher Kegelbrüche in homogenen, spröd-harten Werkstoffen wie Glas oder Kristallen [93–95]. Bei der Belastung durch einen Indenter entsteht zunächst an der Oberfläche ein ringförmiger Riss knapp außerhalb der Kontaktfläche. Mit ansteigender Last dringt dieser ringförmige Riss tiefer in den Körper vor. Der Verlauf des Risses folgt dabei grob der Trajektorie des Spannungsmaximums. Er weitet daher auf, so dass die typische kegelförmige Struktur entsteht.

Ab den 1980er Jahren fand man bei der Untersuchung heterogener gesinterter Keramiken andere Schadensmechanismen. Anstelle der bekannten Kegelbrüche kam es zu einer Deformation unter dem Indenter. Der deformierte Bereich ähnelte der von Metallen bekannten plastischen Zone, was zu dem Begriff der „quasi-duktilen“ Keramik führte [96–98]. Anders als bei Metallen liegt der Deformation hier jedoch eine Rissbildung entlang der Korngrenzen in der Mikrostruktur zugrunde.

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme weisen Aspekte von beiden Materialklassen auf. Die Substrate aus Glas oder Saphir sind homogen und lassen somit prinzipiell die Entstehung von Kegelbrüchen zu. Die Schichtmaterialien sind hingegen deutlich strukturiert. Zum einen existieren diskrete, parallel zur Substratoberfläche verlaufende Schichtgrenzen. Zum andern weisen die Schichten auch bei einer amorphen Mikrostruktur, aufgrund der Abscheidung mittels PIAD, eine höhere Anzahl an Defekten auf als das entsprechende Bulkmaterial. Ein „quasi-duktilen“ Verhalten wird dadurch begünstigt.

Wie bereits im Abschnitt 3.2.4 dargestellt, treten plastische Deformationen auf, sobald die von Mises Spannung die Fließgrenze des Materials übersteigt. Das im vorigen Abschnitt erläuterte Spannungsmodell ermöglicht es nun, die Belastung eines Schichtsystems unter Berücksichtigung der verwendeten Materialien und des Schichtaufbaus zu berechnen. Der vollständige Spannungstensor ist für das gesamte belastete Volumen zugänglich und ermöglicht eine orts aufgelöste Bestimmung der von Mises Spannungsmaxima. Die Position der einsetzenden Deformation kann somit genau bestimmt werden.

Da es sich um ein Modell zur rein elastischen Deformation handelt, sind die berechneten Spannungsfelder mit dem Einsetzen der plastischen Deformation zwangsläufig nicht mehr korrekt. Bei der vergleichenden Beurteilung verschiedener Schichtsysteme ist diese Einschränkung jedoch nicht sehr gravierend. Einerseits lässt sich die simulierte Belastung

reduzieren, so dass die auftretenden Spannungswerte wieder im rein elastischen Bereich liegen. Andererseits kann man bei der vergleichenden Betrachtung verschiedener Schichtsysteme davon ausgehen, dass bei dem System, in dem die auftretenden Spannungen am geringsten über der Fließgrenze liegen, die Schädigung auch als letztes aufgetreten ist.

Damit sich ein Bruch ausbilden kann, sind hingegen zwei Bedingungen zu erfüllen. Zunächst muss die im Material vorliegende Spannung die Zugfestigkeit des Materials überschreiten. Lokale Störungen der Geometrie können die auftretenden Spannungen deutlich erhöhen. Grundsätzlich gilt, je kleiner und spitzer eine Störstelle ist, desto höher fällt der verstärkende Spannungsintensitätsfaktor aus. Die Spannungsintensitätsfaktoren für verschiedene Geometrien finden sich in der Literatur [99–101].

Die zweite Bedingung zur Bruchbildung ist das Griffith Energiekriterium [102]. Im belasteten Volumen liegt eine gewisse Dehnungsenergie U_d vor. Die Entstehung eines Risses der Länge c verringert diese Energie. Gleichzeitig entstehen entlang des Risses jedoch auch zwei neue Oberflächen mit der Oberflächenenergie U_o . Eine Rissentstehung oder Verlängerung kann also nur stattfinden, wenn der Betrag der freiwerdenden Dehnungsenergie die erforderliche Oberflächenenergie übersteigt. Es gilt:

$$\frac{dU_d}{dc} \geq \frac{dU_o}{dc} \quad (3.39)$$

Abhängig von der Orientierung der Bruchebene und der anliegenden Spannungen unterscheidet man drei Bruchmodi. Als Mode 1 Bruch bezeichnet man Brüche, bei denen die Spannungen senkrecht zur Bruchebene anliegen. Beim Mode 2 Bruch (Scherbruch) liegen die Spannungen parallel zur Bruchebene. Die Rissausbreitung erfolgt ebenfalls parallel zur Spannungsrichtung. Beim Mode 3 Bruch (Torsionsbruch) liegen die Spannungen ebenfalls parallel zur Bruchebene, allerdings erfolgt die Rissausbreitung jetzt senkrecht zu den Spannungen. Abbildung 3.6 skizziert die einzelnen Bruchmodi.

Zur Beschreibung der Bruchbildung sind von Mises Spannung und Fließgrenze nicht geeignet. Hier sind die einzelnen Komponenten des Spannungstensors separat zu überprüfen. Hohe Zugspannungen an der Schichtoberfläche sind hierbei Voraussetzung für die Entstehung von Kegelbrüchen. Die Spannungszustände an den Interfaces zwischen den einzelnen Schichten sollen als potentielle Schwachstellen ebenfalls genauer beobachtet werden.

Bei der Simulation der Schichtsysteme gibt die Normalspannung in X-Richtung σ_x Aufschluss über die für Hertzsche Kegelbrüche relevante Belastung. Die höchsten Zugspannungen treten im Allgemeinen direkt an der Oberfläche, etwas ausserhalb des Kontaktradius auf. Sobald diese Zugspannung die Zugfestigkeit des Materials übersteigt,

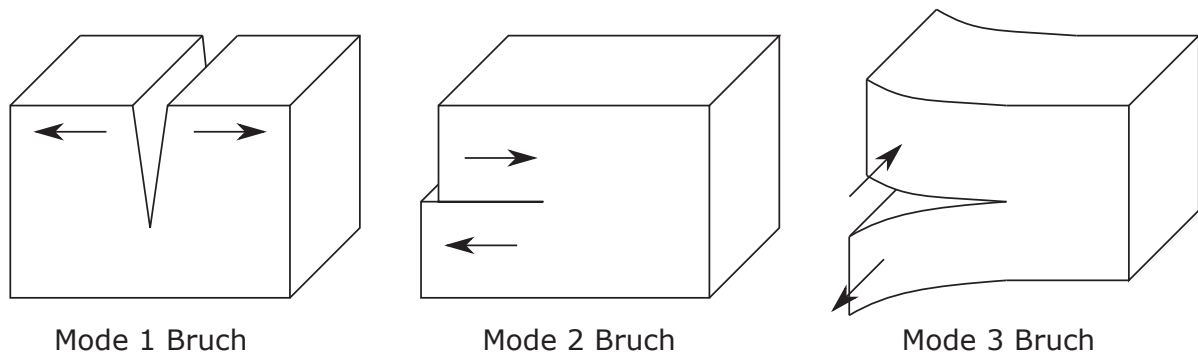


Abbildung 3.6: Übersicht der verschiedenen Bruchmodi, Pfeile markieren die Ausrichtung der Spannungen

kann es zur Bildung von Rissen kommen. Leider ist die Messung der Zugfestigkeit dünner Schichten ein weitgehend ungelöstes Problem. Die Werte der Bulkmaterialien lassen sich nur eingeschränkt übertragen. Somit ist das Auftreten von Kegelbrüchen aus der Simulation nicht direkt vorhersagbar. Es kann lediglich eine Abschätzung getroffen werden, dass niedrige Normalspannungen an der Oberfläche eines Schichtdesign vorteilhaft sind.

Eine weitere Art des Schichtversagens stellen Mode 2 Brüche unter Scherbelastung dar. Scherbelastungen zeigen sich ebenfalls in der Normalspannung σ_x . Per Definition stellen negative Werte Druck- und positive Werte Zugspannungen dar. Scherende Belastungen treten bei Übergang von Druck- zu Zugspannungen auf. Scherbelastungen treten in der Regel nicht innerhalb einer Schicht auf, sondern am Interface zwischen Schichten mit unterschiedlichem E-Modul. Das Auftreten von Mode 2 Brüchen am Interface führt in der Folge zur Delamination der Schicht im betroffenen Bereich. Eine quantitative Messung der Belastbarkeit des Interfaces ist gegenwärtig allerdings nicht möglich. In Bezug auf das Schichtdesign kann somit lediglich versucht werden, die auftretenden Scherbelastungen zu minimieren.

4 Experimenteller Teil

4.1 Beschichtungstechnologie und Schichtherstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen wurden an einer Vakuumbeschichtungsanlage des Typs APS 904 der Firma Leybold hergestellt. Neben der namensgebenden Plasmaquelle „Advanced Plasma Source“ APS verfügt die Anlage über zwei Elektronenstrahlverdampfer und einen thermischen Verdampfer. Abbildung 4.1 zeigt die Anordnung der Komponenten in der Beschichtungsanlage. Details zu den Elektronenstrahlverdampfern und der APS finden sich in den entsprechenden Abschnitten.

Die Kontrolle der abgeschiedenen Schichtdicke erfolgt über ein im Zentrum der Kalotte angebrachtes Schwingquarzmesssystem. Die Schwingungsfrequenz des Quarzes verringert sich dabei aufgrund seiner durch die Beschichtung zunehmenden Masse. Sind die Dichte des Beschichtungsmaterials und die Fläche des Schwingquarzes bekannt, so kann aus der Verstimmung der Schwingungsfrequenz mit hoher Genauigkeit die Schichtdicke bestimmt werden.

Über den Verdampfern und der Plasmaquelle befinden sich separat ansteuerbare Shutterbleche. Diese ermöglichen es, die einzelnen Komponenten aus dem Ruhezustand auf Betriebsparameter zu fahren ohne das Substrat vorab zu beeinflussen. Zudem kann so der Materialauftrag auf das Substrat schnell (<1 s) unterbrochen werden, was nur über die Verdampfersteuerung nicht möglich wäre.

Der Kesseldurchmesser dieser Anlage beträgt 900 mm, der Kalottendurchmesser ist 800 mm und der Abstand zwischen den Verdampfern und den Substraten beträgt ~ 800 mm. Zur Vakuumerzeugung wird eine Öldiffusionspumpe unterstützt von einer Meißnerfalle verwendet. Der Startdruck der Prozesse liegt bei $5 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Zur Druckmessung stehen ein Ionisationsvakuummeter (Ionivac) und eine Penning-Vakuummöhre (Penningvac) zur Verfügung. Der Einlass von Argon und Sauerstoff als Prozess- bzw. Reaktivgas erfolgt über die Plasmaquelle (4.1.2). Eine direkte Messung der Partialdrücke der Gase ist an dieser Anlage nicht möglich. Die Gaseinlässe werden über Flowcontroller gesteuert welche Gaseinlässe bis zu 50 sccm ermöglichen. Aufgrund der

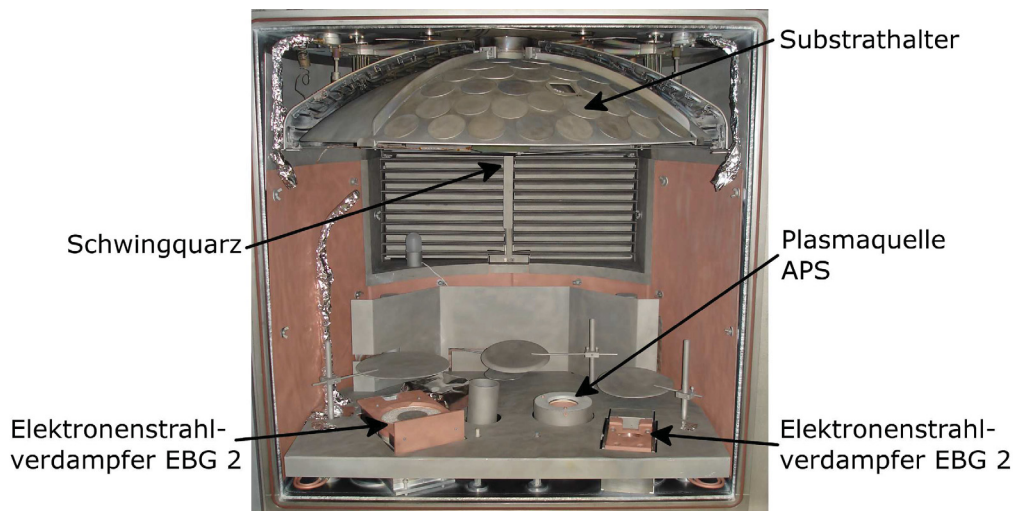


Abbildung 4.1: Darstellung einer typischen PIAD Anlage.

Zufuhr von Argon und Sauerstoff durch das Plasma liegt der Arbeitsdruck der Prozesse bei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

4.1.1 Elektronenstrahlverdampfer

In der APS 904 sind zwei Elektronenstrahlverdampfer der Typs HPE 6 verbaut. Hierbei handelt es sich um Transvers-Elektronenstrahlverdampfer mit einer Wolframwendel als Kathode und einer Lochanode. Zwischen Anode und Kathode liegt eine Beschleunigungsspannung von 8 kV an. Die Steuerung der Verdampferleistung erfolgt über die Regelung der Kathodenheizung. Bei einer Verdampferleistung von 100% wird ein Emissionsstrom von 1 A erzeugt. Die maximale Verdampferleistung liegt somit bei 8 kW. Der Elektronenstrahl wird über Magnetfelder in den Tiegel umgelenkt. Die Magnetfelder ermöglichen es zudem den Elektronenstrahl auszulenken und aufzufächern.

Bei vollständig einschmelzenden Materialien wie etwa Titanoxid oder Nioboxid ist es ausreichend, den Elektronenstrahl zentral in den Tiegel zu lenken. Da das Material vollständig einschmilzt, steht die gesamte Tiegeloberfläche als Dampfquelle zur Verfügung. Dadurch kann nahezu der gesamte Tiegelinhalt aufgedampft werden und eine homogene Schichtdickenverteilung über die Kalotte wird begünstigt.

Schmelzen die Materialien hingegen nur oberflächlich auf, wie etwa Siliziumoxid oder Hafniumoxid, so muss der Elektronenstrahl über die Tiegeloberfläche geführt werden. Ein punktueller Energieeintrag würde das Verdampfungsmaterial lokal in kurzer Zeit bis zum Tiegelboden verbrauchen, den Rest des Tiegelinhalts jedoch ungenutzt zurücklassen. Ein

solcher „Lochbrand“ verringert die mit einer Tiegelfüllung erzielbare Schichtdicke erheblich und verengt die Abstrahlcharakteristik der Dampfkeule, so dass die Schichtdicken über den Kalottenradius nicht mehr homogen sind. Der Weg des Elektronenstrahls über die Tiegeloberfläche wird über sogenannte „Patterns“ definiert. Diese können für jedes Material gesondert festgelegt werden.

Ein Elektronenstrahlverdampfer ist mit einem Drehtiegel ausgestattet und zur Verdampfung von Siliziumoxid vorgesehen. Der andere Verdampfer ist mit einem 4-Napf-Tiegel ausgestattet und wird zum Aufdampfen verschiedener hochbrechender Materialien verwendet. Die Regelung der Aufdampfrate erfolgt über die Verdampferleistung. Da die Aufdampfrate aber auch von der Führung und Fokussierung des Elektronenstrahls abhängt, ist es nicht sinnvoll, die Verdampferleistung für verschiedene Materialien zu vergleichen.

4.1.2 Advanced Plasma Source APS

Bei ungestützten Aufdampfprozessen liegt die Energie der aufwachsenden Adatome typischerweise in der Größenordnung von 0,1 eV. Als Folge dieser geringen Mobilität sind die aufwachsenden Schichten im Allgemeinen porös und der Brechungsindex der Schicht ist niedriger als der des entsprechenden Bulkmaterials. Bei gestützten Aufdampfprozessen (Plasma Ion Assisted Deposition, PIAD) werden Plasmaquellen genutzt um die Energie der aufwachsenden Adatome in den Bereich von 100 eV anzuheben. Die Porosität der aufwachsenden Schichten verringert sich erheblich und die Brechzahl gleicht sich den entsprechenden Bulkmaterialien an [103, 104]. Die hier verwendete Advanced Plasma Source APS ist eine typische Plasmaquelle, die so auch in Industrieanlagen eingebaut wird.

Die APS erzeugt eine zylindrische Gleichspannungs-Glimmentladung. Eine LaB_6 Kathode mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 5,5 cm wird durch einen Graphitheizer auf eine Temperatur von 1500° C gebracht und emittiert Elektronen. Eine Kupferanode von 6,5 cm Durchmesser und 25,5 cm Höhe umgibt die Kathode. Eine regelbare Entladespannung beschleunigt die Elektronen von der Kathode zur Anode. Das an zwei Einlässen einströmende Plasmagas Argon wird durch Stöße mit den Elektronen ionisiert. Das von einer um die Anode gewickelten Spule erzeugte Magnetfeld erhöht die Stoßwahrscheinlichkeit der Elektronen mit dem Argon und dient der Extraktion des Plasmas von der Quelle zur Kalotte.

Da die Plasmaquelle elektrisch von der restlichen Anlage isoliert ist bildet sich zwischen Kalotte und Plasmaquelle eine Potentialdifferenz (die „Bias-Spannung“) aus. Durch

Steuerung der Entladespannung und des für das Magnetfeld verantwortlichen Spulenstroms lässt sich die Bias-Spannung auf Werte zwischen 70 V und 150 V einregeln. Die Energie der an der Kalotte eintreffenden Argon Ionen entspricht in etwa dieser Bias-Spannung in eV [105].

Die hohe Ionenenergie von rund 100 eV führt nicht nur zu einer erwünschten Verdichtung der aufwachsenden Schicht. Zusätzlich kann es zu einer Auslösung von Sauerstoff aus dem Schichtmaterial kommen. Dies führt zu einem unterstöchiometrischen Schichtwachstum und erzeugt erhöhte Absorptionsverluste. Durch die Zugabe von Sauerstoff als Reaktivgas soll eine Störung der Schichtstöchiometrie vermieden werden. Oberhalb der Anode befindet daher eine Ringdusche über die dem Plasma Sauerstoff zugeführt werden kann. Dieser wird durch Stoßionisation teilweise ionisiert.

4.2 Optische und mechanische Charakterisierung

4.2.1 Verfahren zur optischen Charakterisierung der Schichten

Die Messung der Transmission- und Reflexionswerte der hergestellten Beschichtungen erfolgte an einem Zweistrahl-Gitterspektrometer der Typs Lambda 900 von Perkin Elmer. Abhängig vom untersuchten Wellenlängenbereich kommen eine Deuteriumlampe ($\lambda < 320$ nm) oder eine Halogenlampe zum Einsatz. Die Lichtintensität wird mit einem Photomultiplier ($\lambda < 860$ nm) oder einem PbS-Detektor ermittelt.

Zur Charakterisierung der Beschichtungen wurde ein am IOF entwickelter VN-Einsatz verwendet. Hiermit kann durch das Umlappen fest montierter Umlenkspiegel der Strahlengang so verändert werden, dass die Absolutwerte von Transmission und Reflexion am selben Punkt der Probenoberfläche gemessen werden. Da die Probe zwischen den Messungen nicht bewegt wird und dieselben Umlenkspiegel verwendet werden, sind so zwei potentielle Fehlerquellen ausgeschlossen.

Der Einfallswinkel des Messstrahls auf die Probe beträgt 6° . Aufgrund des geringen Einfallswinkels können Polarisierungseffekte vernachlässigt werden. Die Bestimmung von Transmission und Reflexion erfolgte über den Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm. Hierbei wurde alle 2 nm eine Messung mit einer spektralen Auflösung von 2 nm durchgeführt. Die Genauigkeit der Messung war besser als 0,2 %.

Die Berechnung der Brechzahlen erfolgte mittels OptiChar welches Bestandteil des OptiLayer Softwarepaketes ist [30]. Bei der Berechnung wurde die Streuung vernachlässigt und der zu 100% fehlende Differenzbetrag der Summe von Transmission und Reflexion

als Absorption behandelt. Zur Berücksichtigung der Dispersion wird die Brechzahl an eine Cauchy-Funktion der Form

$$n(\lambda) = n + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad (4.1)$$

angepasst, der Extinktionskoeffizient folgt einer Exponentialfunktion der Form

$$k(\lambda) = be^{-c\lambda} \quad (4.2)$$

4.2.2 Verfahren zur mechanischen Charakterisierung der Schichten

Bestimmung von Elastizitätsmodul und Fließgrenze

Zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln und Fließgrenzen der verwendeten Schichtmaterialien wurden sowohl statische wie auch dynamische Indentationsverfahren genutzt. Da ein entsprechendes Messgerät am IOF nicht zur Verfügung stand, erfolgten die Messungen am Universellen Nanomechanischen Tester (UNAT) der Firma Asmec in Rosendorf. Der UNAT verfügt über zwei unabhängige Messköpfe für die vertikalen und lateralen Kräfte beziehungsweise Auslenkungen. Dies ermöglicht neben statischen und dynamischen Indentationsmessungen auch verschiedene mikrotribologische Kratz- und Verschleißtests.

Der maximale Kraftmessbereich liegt für beide Richtungen bei 2000 mN. Die technisch erreichbare Auflösung der Kraftmessung liegt bei 0,1 µN, einschränkend wirkt hier das Grundrauschen von bis zu 6 µN. Die maximale Auslenkung in vertikaler Richtung beträgt 150 µm, in lateraler Richtung 70 µm. Die theoretisch erreichbare Auflösung liegt in beiden Richtungen bei 0,01 nm. Das Grundrauschen der Wegmessung beträgt dabei weniger als 1 nm.

Zur optischen Untersuchung der Indentation ist ein Mikroskop integriert. Dieses ermöglicht Abbildungen der Oberfläche mit 560x oder 2180x Vergrößerung. Ergänzend kann zudem die Oberflächentopographie der Indentation mittels AFM bestimmt werden. Die Indentergeometrie ist abhängig von Messmethode und Probenparametern zu wählen. Neben Vickers- und Berkovichindentern stehen auch ein Cube Corner Diamant sowie Diamantkugeln mit unterschiedlichen Radien zwischen 5 µm und 50 µm zur Verfügung.

Die Charakterisierung der Substrate erfolgte mittels statischer Indentation und konventioneller Auswertung nach der Oliver-Pharr-Methode. Die Bestimmung von E-Modul

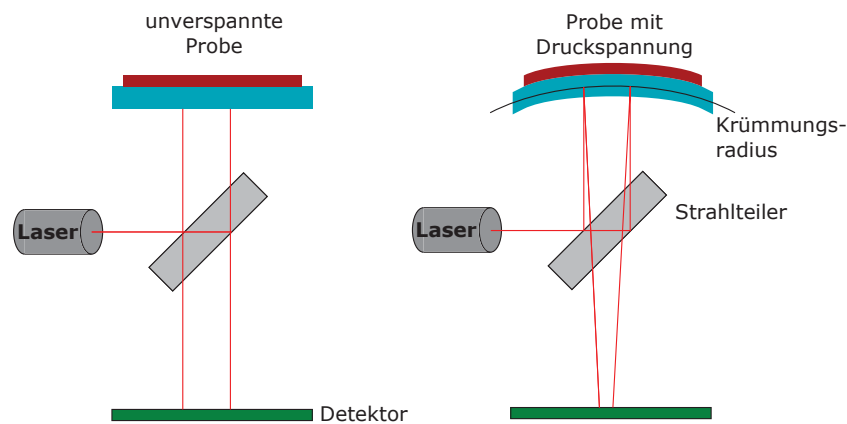


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Schichtspannungsmessers Tencor Flex

und Fließgrenze der Schichtmaterialien erfolgte sowohl durch statische als auch durch dynamische Indentation. Zur Auswertung der statischen Indentation wurde der erweiterte Hertzsche Ansatz unter Berücksichtigung der bereits zuvor bestimmten Substrateigenschaften verwendet. Der dynamischen Indentation lag das Quasi Continuous Stiffness Measurement (QCSM) Verfahren zugrunde. In beiden Fällen wurde ein Berkovichindenter verwendet, die maximal angelegte Kraft betrug 3 mN.

Bestimmung der intrinsischen Schichtspannung

Mittels PVD-Verfahren erzeugte Beschichtungen weisen in der Regel intrinsische Schichtspannungen auf. Diese Spannungen entstehen, da unter Beschichtungsbedingungen (niedriger Druck, ggf. hohe Temperatur und Plasmaeinwirkung) eine feste Verbindung zwischen Schicht und Substrat erzeugt wird. Ausrichtung und Stärke dieser Spannungen hängen somit von den verwendeten Materialien, ihrem Aufwuchsverhalten sowie den Beschichtungsparametern ab. Neigt die Schicht nach dem Aufdampfen zur Ausdehnung entstehen Druckspannungen, zieht sie sich hingegen zusammen, so entstehen Zugspannungen.

Üblicherweise werden Druckspannungen mit positivem und Zugspannungen mit negativem Vorzeichen versehen. Abhängig von Spannungsrichtung und Größe kann es zu verschiedenen Effekten wie Substratdeformationen oder Schichtablösungen kommen. Sind die erzeugten Schichten porös, so kann es nach der Beschichtung noch zu einer langsamen Zunahme der intrinsischen Schichtspannung kommen, wenn diese Wasserdampf aus der Umgebung aufnehmen.

Die Bestimmung der intrinsischen Schichtspannung erfolgt indirekt, indem die Verbiegung eines Substrates vor und nach der Beschichtung gemessen wird. Sind E-Modul

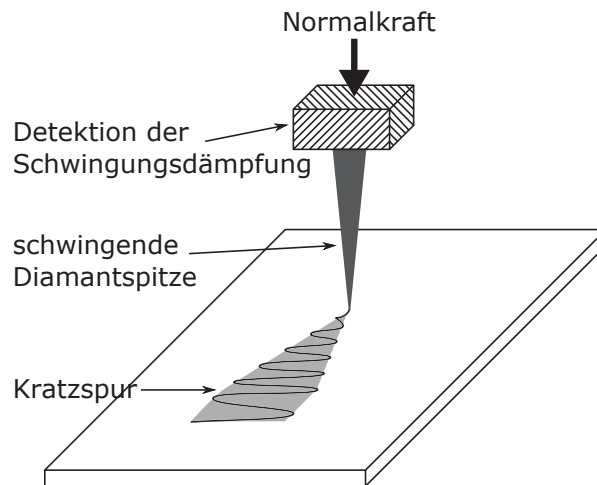


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Scanning Scratch Testers SST101

E und Poissonzahl ν des Substrates sowie die Schichtdicke d_s und Substratdicke d_{sub} bekannt, kann aus den Krümmungsradien r_s und r_0 über die Stoney-Gleichung (4.3) die Schichtspannung σ_s berechnet werden. [106, 107]

$$\sigma_s = \frac{E}{1 - \nu} \frac{d_{sub}^2}{6d_s} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (4.3)$$

Die Messung der Krümmungsradien und die anschließende Bestimmung der Schichtspannung erfolgt am Spannungsmessgerät FLX 2320 der Fa. Tencor. Hierbei wird die Substratkrümmung über den Reflexionswinkel eines Laserstrahls bestimmt welcher die Probe entlang einer Linie abfährt. Abbildung 4.2 zeigt den Versuchsaufbau schematisch. Um eine eventuelle Anisotropie in den Substraten zu kompensieren wird die Krümmung entlang zweier senkrecht zueinander verlaufenden Linien gemessen. Als Substrate für die Spannungsmessungen wurden 3 Zoll durchmessende Wafer aus kristallinem Silizium mit einer Dicke von 400 μm verwendet.

Bestimmung der Kratzfestigkeit von Schichten

Zur Charakterisierung der Widerstandsfähigkeit verschiedener Beschichtungen gegen kratzende Beanspruchung wurde ein Scanning Scratch Tester SST101 von Shimadzu verwendet. Bei diesem Test wird die Probe linear unter einer, mit definierter Amplitude senkrecht hierzu oszillierenden, Diamantnadel durchgezogen. Die Nadel selbst wird mit konstanter Geschwindigkeit an die Probe angenähert. Sobald die Nadel die Probenoberfläche berührt steigt die auf die Probe einwirkende Normalkraft linear an. Aufgezeichnet wird die Dämpfung der Schwingungsamplitude abhängig von der einwirkenden Kraft.

Abbildung 4.3 stellt den Versuchsaufbau schematisch dar.

Zunächst erfolgt eine proportional zur Normalkraft ansteigende Dämpfung der Schwingungsamplitude. Mit dem Erreichen einer kritischen Last durchbricht die Nadel die Schicht. Dies erzeugt einen sprunghaften Anstieg der gemessenen Schwingungsdämpfung. An diesem Punkt ist der Versuch zu beenden um eine Beschädigung der Diamantnadel zu vermeiden. Die kritische Last dient als Maßzahl für die Kratzfestigkeit der Beschichtung. Zur weiteren Auswertung der aufgetretenen Schäden werden lichtmikroskopische Aufnahmen der Kratzspur angefertigt.

Über den Durchmesser der Nadelspitze und die maximal aufgebrauchte Normalkraft kann der Belastungsgrad an die zu untersuchende Probe angepasst werden. Da der Fokus dieser Arbeit auf kratzfesten Schichten auf steifen Substraten liegt, wurden ein kleiner Naddurchmesser und eine hohe maximale Last gewählt. Über die Absenkgeschwindigkeit der Nadel, die Schwingungsamplitude und die Kratzgeschwindigkeit wird die Größe der erzeugten Kratzspur bestimmt. Auf jeder Probe wurden mehrere Kratzer erzeugt um statistische Abweichungen zu verringern. Die einzelnen Kratzer hatten dabei einen Abstand von mindestens 2 mm um eine Beeinflussung der Messung durch die vorherigen Kratzer sicher auszuschließen. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden mit folgenden Parametern ermittelt:

Nadeldurchmesser: 10 μm

maximale Normalkraft: 1000 mN

Absenkgeschwindigkeit: 2 $\mu\text{m/s}$

Schwingungsamplitude: 100 μm

Kratzgeschwindigkeit: 20 $\mu\text{m/s}$

Anzahl der Kratzer je Messung: 3

Die im Laufe der Tests fortschreitende Abnutzung der Diamantnadel stellt eine systematische Fehlerquelle dar. Die reale Kontaktgeometrie beeinflusst das Kratzverhalten wesentlich. Die ursprünglich kugelförmige Spitze der Nadel nutzt sich kontinuierlich ab und wird zunehmend zylindrisch. Bauartbedingt kann die tatsächliche Form der Nadel zum Messzeitpunkt jedoch nicht ermittelt werden. Um trotzdem vergleichbare Messergebnisse zu erhalten ist sicherzustellen, dass die miteinander zu vergleichenden Messungen unmittelbar nacheinander durchgeführt werden. Dies minimiert den Einfluss des

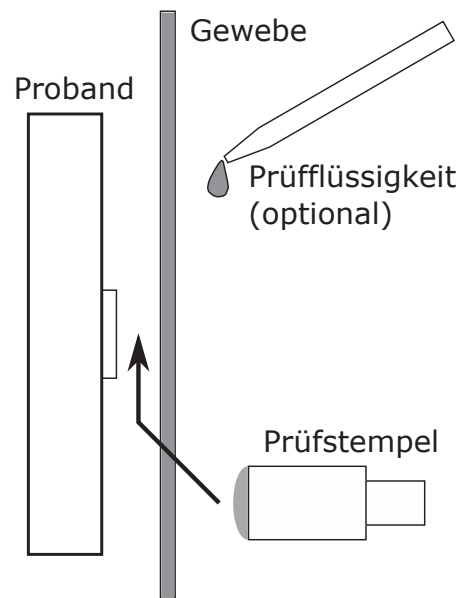


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Abriebtestgerätes ABREX

Nadelverschleißes. Zusätzlich wurden vor dem Beginn der eigentlichen Untersuchung Kontrollmessungen auf einem SQ1 Quarzglas durchgeführt. Dadurch wird die Abnutzung der Nadel dokumentiert und im Bedarfsfall ein Nadelwechsel durchgeführt.

Bestimmung der Abriebfestigkeit von Schichten

Allgemein versteht man unter Abrieb eine Oberflächenschädigung mit Materialabtrag, also mit einem Massenverlust am Prüfobjekt. Hinter dieser einfachen Umschreibung stehen jedoch eine große Anzahl verschiedener, teils sehr komplexer Vorgänge die zur Oberflächenschädigung beitragen. Das Thema Abrieb beschäftigt mit der Tribologie einen kompletten, eigenständigen Forschungszweig, auf den im Rahmen dieser Arbeit nicht umfassend eingegangen werden kann. Wichtig ist festzuhalten, dass das Abriebverhalten keine Materialeigenschaft ist, sondern eine Systemeigenschaft der Kontaktpaarung Abriebkörper – Prüfling. Somit ist bei der Auswahl eines geeigneten Abriebtestes bereits der geplante oder zumindest erwartete Belastungsfall der Beschichtung zu berücksichtigen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Abriebtests wurde ein Abriebprüfgerät ABREX[®] der Fa. Innowep verwendet. Dieses Gerät simuliert normgerecht den Abrieb durch die menschliche Hand [44]. Die in der Norm bewusst weit gefassten Prüfparameter¹ ermöglichen es darüber hinaus auch andere Kontaktsituationen, etwa den Abrieb durch ein Reinigungstuch, darzustellen. Prinzipiell vergleichen Abriebtests die

¹Zyklenzahl: $10 - 10^7$, Andruckkraft: $1 - 100$ N

Oberfläche von Testobjekten vor und nach dem Abrieb. Sie liefern keine in situ Informationen während des eigentlichen Abriebvorganges.

Zur Durchführung eines Abriebtests, wird die zu untersuchende Probe senkrecht in eine Halterung montiert. Zwischen der Probe und dem 20 mm durchmessenden Prüfstempel aus einem viskoelastischen Material definierter Härte wird das eigentliche Abriebmaterial frei hängend montiert. Als Abriebmedium stehen verschiedene normierte Gewebe zur Verfügung. Im Verlauf eines Prüfzyklus wird der Stempel zunächst in einem 45°-Winkel an die Probe geführt, bis die eingestellte Andruckkraft erreicht ist. Dann fährt der Stempel mit dem eingeklemmten Abriebmedium eine definierte Strecke aufwärts über die Probe. Diese Strecke wird in der Abwärtsbewegung erneut überfahren und am Punkt des ersten Kontaktes wird der Stempel wieder entlastet. Dieser Zyklus wird nun entsprechend der Testvorgaben wiederholt.

Nach Abschluss einer gewissen Anzahl von Hieben findet eine optische Bewertung der Oberfläche in 4 Stufen statt. Die Kategorie „0“ steht hierbei für „keine sichtbaren Schäden“. Die weiteren Stufen kennzeichnen die fortschreitende Schädigung der Oberfläche von „1 - vereinzelte Kratzer“ über „2 - Flächig auftretende Kratzer“ zu „3 - vollständig zerkratzte Oberfläche / vollständige Schichtablösung“.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einfluss verschiedener Systemparameter auf die mechanische Beständigkeit

5.1.1 Variation der Plasmastützung von Einzelschichten

Um einen ersten Eindruck von der mechanischen Belastbarkeit verschiedener Materialien zu erhalten, wurden 240 nm dicke Einzelschichten bei unterschiedlichen Abscheidebedingungen auf Borofloatglas aufgedampft. Die einzelnen Beschichtungsbedingungen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die zu Zündung und Betrieb der Plasmaquelle benötigte Leistung variiert in Abhängigkeit von der gewählten Biasspannung und der zugegebenen Sauerstoffmenge. Je größer die gewählte Biasspannung ist und je höher der Sauerstoffflow gewählt wird, desto höher ist die benötigte Leistung. Die maximal mögliche Leistungsabgabe der Plasmaquelle liegt bei 8 kW. Die optisch hochbrechenden Materialien benötigen einen höheren Sauerstofffluss um die Absorption gering zu halten. Daher war es nicht für alle Materialien möglich, eine Biasspannung von 140 V anzulegen.

Am Spektralphotometer wurden die optischen Eigenschaften der Schichten bestimmt. Zudem wurden die beschichteten Borofloatgläser im Abriebtest auf ihre mechanische Belastbarkeit untersucht.

Transmission und Reflexion der Beschichtungen wurden im Wellenlängenbereich von 200 - 1400 nm gemessen. Aus diesen Werten wurden Brechungsindizes und Absorptions-

Material	Al ₂ O ₃	HfO ₂	SiO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
O ₂ -Einlass	20 sccm	20 sccm	10 sccm	20 sccm	30 sccm
bias Spannung	100V, 120V 130V, 140V	100V, 120V 130V	100V, 120V, 130V, 140V	100V, 120V 130V	100V, 120V 130V
Rate	0,3 nm/s	0,25 nm/s	0,3 nm/s	0,25 nm/s	0,25 nm/s

Tabelle 5.1: Auf Borofloatglas abgeschiedene Einzelschichten

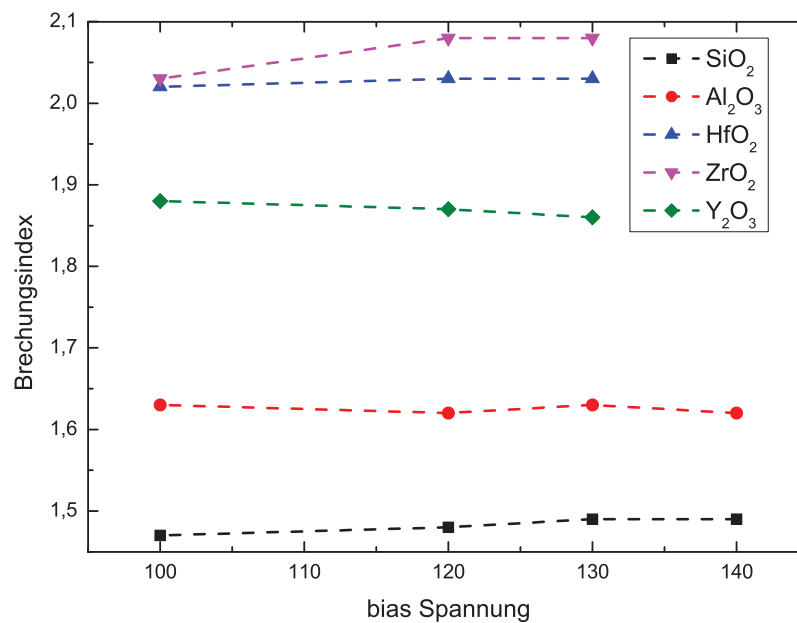


Abbildung 5.1: Brechzahl verschiedener Einzelschichten bei 550 nm in Abhängigkeit von der bei der Beschichtung gewählten Biasspannung

koeffizienten der Schichten für diesen Wellenlängenbereich bestimmt. In Abbildung 5.1 sind die Brechungsindizes der Beschichtungen für die Wellenlänge 550 nm in Abhängigkeit von der verwendeten Biasspannung dargestellt.

Wie man dem Diagramm entnehmen kann, sind die gemessenen Brechzahlen weitgehend unabhängig von der gewählten Biasspannung. Lediglich ZrO₂ weist bei einer Biasspannung von 100 V eine geringere Brechzahl auf. Dies ist ein Indikator für eine verringerte Dichte der Schicht, welche üblicherweise mit einer erhöhten Porosität einhergeht. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Elastizitätsmodul einer dünnen Schicht mit der Dichte der Schicht korreliert [3]. Ebenso wurde für Bulkmaterialien ein Abfall des E-Moduls mit steigender Porosität nachgewiesen [108]. Dies legt den Schluss nahe, dass die verringerte Brechzahl der mit 100 V bias gestützten Zirkonoxidschicht auf eine geringere mechanische Belastbarkeit hindeutet.

Auch die Absorptionskoeffizienten sind für alle untersuchten Schichten niedrig ($< 5 \cdot 10^{-4}$). Es finden sich keine Hinweise auf absorbierende Suboxide, welche üblicherweise aufgrund zu geringer Sauerstoffzufuhr während der Beschichtung entstehen. Daher kann man von stöchiometrisch aufgewachsenen Schichten ausgehen.

Es wurden Abriebtests mit insgesamt 5000 Hieben bei einer Anpresskraft von 10N durchgeführt. Als abrasives Medium diente ein genormtes Wollfilz. Alle 1000 Hiebe wurde der Test unterbrochen, die Oberfläche gereinigt und die entstandenen Schäden bewertet.

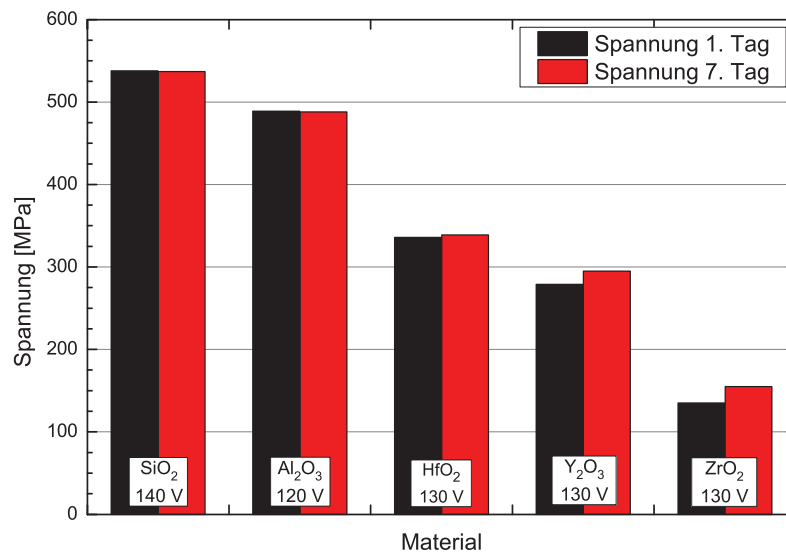


Abbildung 5.2: Schichtspannung verschiedener Einzelschichten nach der Beschichtung und nach einwöchiger Lagerung

Die Abriebtests zeigen eine geringere Belastbarkeit der mit 100 V bias gestützten ZrO₂ Schicht. Hier treten erste Schäden bereits nach 2000 Hieben auf. Die mit 140 V bias gestützte Schicht bleibt bis 3000 Hiebe defektfrei. Auch bei den anderen Materialien zeigt sich eine mit zunehmender Biasspannung steigende Abriebfestigkeit.

Die Dichte der aufwachsenden Schichten wird durch die an die Plasmaquelle angelegte Biasspannung beeinflusst. Je höher die angelegte Spannung ist, desto stärker werden die Schichten verdichtet. Eine hohe Verdichtung wirkt sich dabei positiv auf die Abriebfestigkeit aus.

Ausgehen von diesen Ergebnissen wurden hochgestützte Einzelschichten der verschiedenen Materialien auf Saphirsubstraten und Siliziumwafern abgeschieden. Bei den auf Silizium abgeschiedenen Beschichtungen wird die Schichtspannung einmal unmittelbar nach der Beschichtung und einmal am siebten Tag nach der Beschichtung gemessen. Während dieses Zeitraumes wurden die Schichten bei normalem Raumklima gelagert. Die Ergebnisse der Spannungsmessung sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Es zeigt sich, dass alle Schichten intrinsische Druckspannungen aufweisen. Diese liegen für SiO₂ und Al₂O₃ im Bereich von 500 MPa, für HfO₂ und Y₂O₃ bei 300 MPa und für ZrO₂ bei 150 MPa. Die durch die Lagerung auftretenden Spannungsänderungen sind für SiO₂, Al₂O₃ und HfO₂ kleiner als ein Prozent. Die Spannung von Y₂O₃ und ZrO₂ nimmt hingegen um sechs beziehungsweise 14 Prozent zu.

Da am Institut kein Nanoindenter zur Verfügung steht, wurden die Elastizitätsmo-

Material	E-Mod (QCSM)	E-Mod (O&PfC)	E-Mod (Lit.)	Y (ILM)
B270	71,9 GPa		-	4,7 GPa
Saphir	445 GPa		441 GPa [48]	27,7 GPa
SiO ₂	55,8 GPa	55,8 GPa	72 - 73 GPa [109, 110]	5,1 GPa
Al ₂ O ₃	101,3 GPa	105,9 GPa	70 - 190 GPa [111]	6,8 GPa
HfO ₂	137,5 GPa	134,1 GPa	100 - 240 GPa [108]	7,2 GPa
TiO ₂	125,5 GPa	88,8 GPa	65 - 147 GPa [3]	4,9 GPa
Y ₂ O ₃	80,8 GPa	78,2 GPa	134 - 188 GPa [112, 113]	5,3 GPa
ZrO ₂	112,7 GPa	109,6 GPa	70 - 125 GPa [114, 115]	6,4 GPa

Tabelle 5.2: E-Moduln und Fließgrenzen verschiedener Einzelschichten gleicher Dicke auf Saphir

duln und die Fließgrenzen der auf Saphir abgeschiedenen Einzelschichten bei externen Partnern gemessen. Zusätzlich wurden Substrate aus Saphir und B270 charakterisiert. Die Substratcharakterisierung erfolgte ausschließlich mittels der klassischen Oliver-Pharr Auswertung, da die Annahme eines linearen Halbraums hier erfüllt wird.

Die Charakterisierung der dünnen Schichten erfolgte mittels statischer und dynamischer Indentation. Bei der dynamischen Indentation wurden QCSM Messungen durchgeführt. Zur Auswertung der statischen Indentation wurde der im Theorieteil erläuterte ILM Ansatz genutzt. Neben den E-Moduln konnten so auch die Fließgrenzen der Schichten bestimmt werden. Die Auswertung erfolgte mit dem O&PfC Modul des Softwarepaketes „FilmDoktor Studio“. Die jeweiligen Werte sind in Tabelle 5.2 zusammen mit aus der verfügbaren Literatur entnommenen E-Moduln aufgelistet.

Grundsätzlich liefern die QCSM-Methode und die Auswertung der Indentation mit dem ILM Modell gut übereinstimmende Ergebnisse für den E-Modul. Die Differenzen sind in der Regel kleiner als 5%. Einzige Ausnahme ist die TiO₂ Schicht. Hier liefert die QCSM Messung einen E-Modul der 37 GPa größer als der aus der O&PfC Auswertung ist. Die Daten der QCSM Messung deuten allerdings auf einer Schichtdelamination unter der erfolgten zyklischen Belastung hin, was zu einem überhöhten E-Modul führte. Da jedoch keine weitere Probe zur Verfügung stand konnte keine weitere Kontrollmessung durchgeführt werden.

Der Vergleich mit den Literaturwerten erweist sich als schwierig. Für einige Materialien waren keine Ergebnisse für dünne Schichten auffindbar, so dass auf Bulkwerte zurückgegriffen werden musste. Für Festkörper ist eine Abhängigkeit des E-Moduls von der Porosität dokumentiert, so dass ein mitunter großer Wertebereich abgedeckt wird. Bei dünnen Schichten ist eine Abhängigkeit von der Prozessführung bekannt. Verfahren mit hohen Partikelenergien, wie etwa Ionenplattieren, erzeugen Schichten mit höherem

E-Modul als Prozesse mit geringeren Energien, wie etwa reaktives Verdampfen.

Die an den Schichten gemessenen E-Modulen liegen meist in dem Wertebereich der auch in der Literatur dokumentiert ist. Für B270 wurden keine Literaturwerte gefunden. Die gemessenen 71,9 GPa decken sich jedoch ausgezeichnet mit den Literaturwerten für Quarzglas. Saphir hat erwartungsgemäß den mit Abstand höchsten E-Modul und die höchste Fließgrenze. Die gemessenen 445 GPa stimmen gut mit den in der Literatur genannten 441 GPa überein.

Die am SiO_2 gemessenen Werte sind mit 59 GPa deutlich kleiner als die Literaturangaben für Quarzglas. Da sich die Literaturangaben jedoch auf das Bulkmaterial und nicht auf Schichten beziehen ist ein niedriger Messwert, mit Blick auf die beim PIAD Prozess zu erwartenden Schichtdefekte, durchaus plausibel. Die hochbrechenden Schichtmaterialien weisen E-Moduln zwischen denen von Glas und Saphir auf. HfO_2 weist mit 134 GPa den höchsten E-Modul auf, gefolgt vom ZrO_2 mit 110 GPa. TiO_2 , Al_2O_3 und Y_2O_3 liegen zwischen 78 und 89 GPa. Ähnlich wie beim SiO_2 beziehen sich die Literaturangaben für das Y_2O_3 auf das Bulkmaterial.

Grundsätzlich liefern die QCSM-Methode und die Auswertung der Indentation mit dem ILM Modell gut übereinstimmende Ergebnisse für den E-Modul. Da beide Messmethoden unabhängig voneinander sind, können somit die dem ILM Modell zugrundeliegenden Annahmen als zutreffend betrachtet werden. Daher kann das Modell neben der Rückrechnung des E-Moduls auch zur Simulation eines durch einen Indenter belasteten Schichtsystems verwendet werden. Dies ermöglicht die Berechnung des Spannungszustandes des Schichtsystems für beliebige äußere Lasten. Dabei sind jedoch die Limitierungen der Modellannahme einer rein elastischen Deformation zu berücksichtigen.

5.1.2 AR-Systeme mit unterschiedlichen hochbrechenden Materialien

Es wurden mehrere Entspiegelungssysteme mit unterschiedlichen hochbrechenden Materialien abgeschieden, um den Einfluss dieser auf die mechanische Stabilität des Systems zu untersuchen. Alle Beschichtungen basieren auf dem Designprinzip AR-hard [23].

Das Grundprinzip des AR-hard Designs sind symmetrische 3-Schicht-Stapel. Hierbei wird eine dünne hochbrechende Schicht (H) an beiden Seite von einer dicken niedrigbrechenden Schicht (L) eingeschlossen. Die optische Dicke eines solchen LHL-Stapel beträgt drei Viertel der spezifizierten Designwellenlänge. Abhängig von den konkreten Schichtdicken verhält sich ein solcher LHL-Stapel mathematisch äquivalent zu einer Ein-

H-Material	Bias	Rate	Gesamtdicke	Dicke H-Mat.	Schichtspannung
HfO ₂	130 V	0,2 nm/s	975 nm	133 nm	487 MPa
TiO ₂	120 V	0,2 nm/s	952 nm	62 nm	506 MPa
Y ₂ O ₃	130 V	0,2 nm/s	902 nm	134 nm	495 MPa
ZrO ₂	130 V	0,2 nm/s	969 nm	111 nm	493 MPa

Tabelle 5.3: Abscheidebedingungen, Gesamtdicken und intrinsische Schichtspannung verschiedener AR-Schichtsysteme mit unterschiedlichen hochbrechenden Materialien

zelschicht, deren Brechzahl unter der des L-Materials liegt. Durch Anordnung mehrerer solcher LHL-Stapel kann ein stufenförmiges Brechzahlprofil mit reflexionsmindernder Wirkung erzeugt werden.

Dieses Design bietet hier den Vorteil, dass die einzelnen hochbrechenden Schichten dünn sind. Die optische Funktion der einzelnen Beschichtungen bleibt somit erhalten, ohne dass die Brechzahldifferenzen der einzelnen Materialien zu einer deutlichen Änderung der Gesamtsystemdicke führen. Auftretende Unterschiede in der mechanischen Belastbarkeit lassen sich somit gut auf das verwendete Schichtmaterial zurückführen, ohne mit der Änderung der Systemdicke einen zweiten Parameter berücksichtigen zu müssen.

Die Beschichtungsparameter der hochbrechenden Materialien, die Gesamtsystemdicken, der Anteil des hochbrechenden Materials sowie die nach der Beschichtung bestimmten intrinsischen Schichtspannungen sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Der niedrigbrechende SiO₂-Anteil der Beschichtungen wurde stets mit einer Rate von 0,2 nm/s bei 140 V bias abgeschieden. Alle Schichtsysteme weisen Druckspannungen von ~ 500 MPa auf. Dies entspricht dem bei SiO₂ Einzelschichten gemessenen Wert. Dies ist in Anbetracht des hohen SiO₂-Anteils ($>85\%$) der Beschichtungen plausibel. Die teilweise geringeren Schichtspannungen der hochbrechenden Schichten werden vom SiO₂ überlagert.

Am Scanning Scratch Tester wurden auf jeder Probe drei Kratzer erstellt um die kritische Last des Schichtsystems zu ermitteln. Abbildung 5.3 zeigt die gemittelte kritische Last dieser Versuche. Ein deutlicher Einfluss der hochbrechenden Materialien ist zu erkennen. Yttriumoxid und Titanoxid als hochbrechende Materialien weisen die niedrigste Zerstörschwelle auf. Zirkonoxid ist bereits belastbarer und die Materialpaarung Hafniumoxid/Siliziumoxid zeigt sich am belastbarsten.

Ergänzend zu den Scratchtests wurden auch Abriebtests durchgeführt. Die Belastung der Proben erfolgte in zwei Stufen. Zunächst wurde ein genormtes Wollfilz H1 mit einer Anpresskraft von 10 N 5.000-mal über die Schichten geführt. Im zweiten Schritt wurde

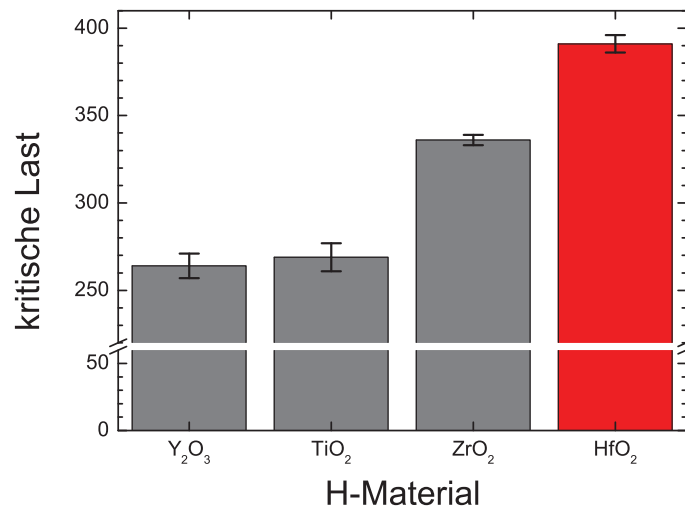


Abbildung 5.3: Einfluss des hochbrechenden Materials auf die mechanische Belastbarkeit des Designs.

Hubzahl	HfO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
3.000x H1 @ 10 N	0	1	0	0
5.000x H1 @ 10 N	0	1	1	0
20x M100 @ 5 N	0	2	2	1
40x M100 @ 5 N	0	2	2	1
60x M100 @ 5 N	1	2	2	1
80x M100 @ 5 N	1	2	2	1
100x M100 @ 5 N	1	2	2	1

Tabelle 5.4: Abriebfestigkeit verschiedener AR-Schichtsysteme mit unterschiedlichen hochbrechenden Materialien

ein Abriebpad M100 mit 5 N Anpresskraft 100-mal über die Proben geführt. Tabelle 5.4 listet die aufgetretenen Schäden entsprechend der im Abschnitt 4.2.2 genannten Bewertungskriterien auf. Wie zuvor im Scratchtest erweist sich das Schichtsystem mit Hafniumoxid als am stabilsten.

5.1.3 AR-Systeme verschiedener Dicken

Basierend auf den Ergebnissen des Materialvergleichs erfolgte die Untersuchung verschieden dicker Schichtsysteme ausschließlich mit HfO₂ als hochbrechendem Material. Das dünnste untersuchte Schichtsystem war ein klassisches W-Coat mit einer Gesamtdicke von 270 nm. Die anderen Entspiegelungssysteme waren AR-Hard Designs mit Gesamt-

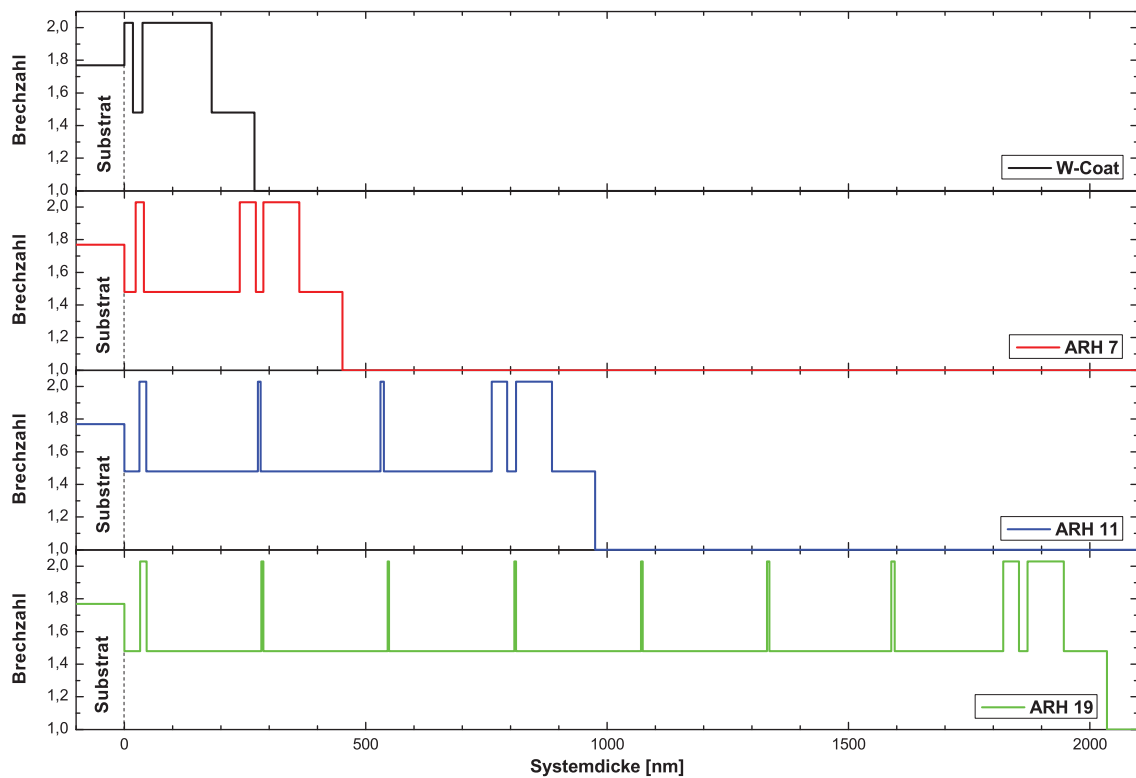


Abbildung 5.4: Brechzahlprofil verschiedener AR Designs mit Gesamtdicken zwischen 270 nm und 2036 nm

dicken von 452 nm (7 Schichten), 976 nm (11 Schichten) und 2036 nm (19 Schichten). Abbildung 5.4 zeigt den Aufbau der einzelnen Schichtsysteme. Bedingt durch das Designprinzip ist der größte Anteil des hinzukommenden Materials SiO_2 . Der Anteil des hochbrechenden Materials fällt von 59,6% im W-Coat auf 7,24% im ARH19 Design. Die Abscheidebedingungen waren identisch zu den in Tabelle 5.3 genannten.

Zur Bestimmung der kritischen Last wurden erneut Kratztests am Scanning Scratch Tester durchgeführt. Auf jeder Probe wurden drei Kratzer im Abstand von mindestens 2 mm erzeugt. Abbildung 5.5 zeigt die gemessene kritische Last abhängig von der Dicke des Schichtsystems. Das 452 nm dicke Schichtsystem weist eine bedeutend höhere kritische Last als das 270 nm dicke W-Coat auf. Mit weiter zunehmender Schichtdicke nimmt die gemessene kritische Last allmählich ab.

Zur genaueren Untersuchung des Schadens wurden lichtmikroskopische Aufnahmen der Kratzer angefertigt. Abhängig von der Dicke des Schichtsystems unterscheiden sich die aufgetretenen Schäden deutlich. Bei den beiden dünneren Schichtsystemen kommt es mit Erreichen der kritischen Last zu einem kleinteiligen Abrieb der Beschichtung. Im

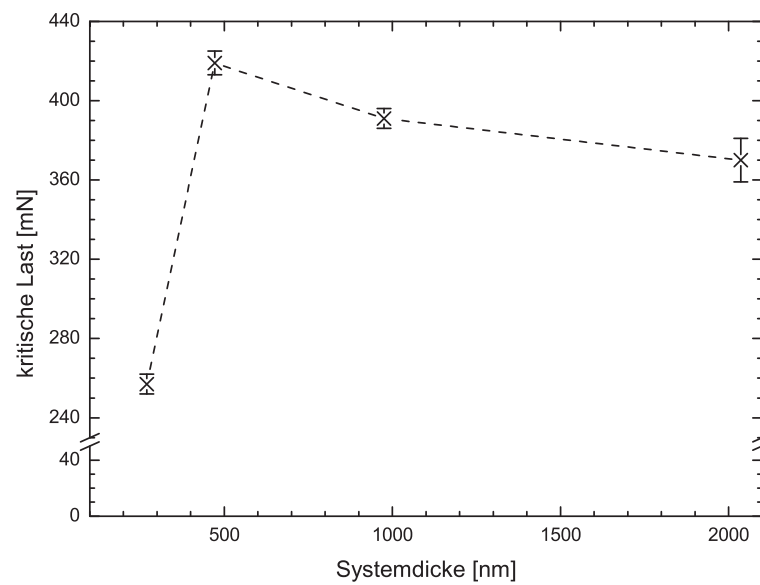


Abbildung 5.5: Einfluss der Schichtdicke auf die mechanische Belastbarkeit des Designs.

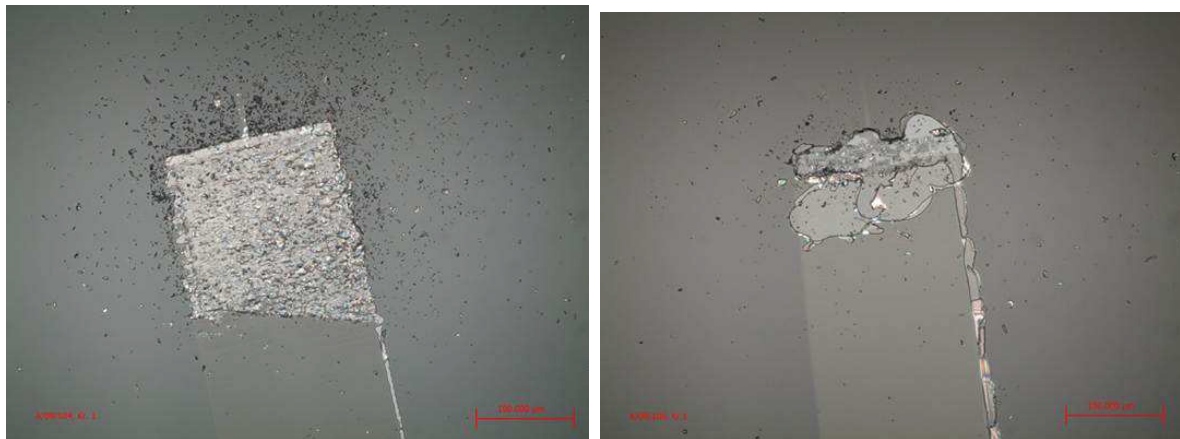


Abbildung 5.6: Schädigung unterschiedlich dicker Schichtdesigns. Links: abrasiver Verschleiß eines 270 nm W-Coat. Rechts: Delamination an den Schichtgrenzen eines 2036 nm AR Systems.

Bereich der Kratzspur wird die Beschichtung bis hinunter zum Substrat vollständig zerstört. Bei den beiden dickeren Schichtsystemen kommt es beim Erreichen der kritischen Last hingegen zur Ablösung größerer Segmente der Beschichtung. Zudem lassen sich an der geschädigten Beschichtung diskrete Höhenstufen erkennen. Anscheinend kommt es hier innerhalb des Mehrschichtsystems zu einer Delamination. Teile des Schichtsystems verbleiben jedoch auf dem Substrat. Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch die Schäden an einem 270 nm dicken W-Coat (links) und einem 2036 nm dicken AR-System (rechts).

Die Schäden der beiden dickeren Schichtsysteme zeigen eine terrassenförmige Höhenabstufung. Um die Höhenabstufung der einzelnen Plateaus zu bestimmen wurden ergänzende Messungen am Weißlichtinterferometer durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt das Höhenprofil der beschädigten Beschichtung in Falschfarben. Zusätzlich ist das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie gegeben. Die im Profil hervorgehobenen Kantenhöhen von $\sim 1 \mu\text{m}$ stimmen mit den im Brechzahlendiagramm hervorgehobenen Abständen der HfO_2 Schichten gut überein. Nicht gesondert hervorgehoben sind die Stufen am rechten Rand der Profillinie. Hier betragen der Höhenunterschied $\sim 750 \text{ nm}$ beziehungsweise $\sim 250 \text{ nm}$. Dies entspricht ebenfalls den Abständen zwischen HfO_2 Schichten im AR Design. Die Messergebnisse legen somit nahe, dass die Schädigung dickerer Schichtsysteme an den Grenzflächen zwischen HfO_2 und SiO_2 beginnt.

5.2 Analyse des Schichtsystems unter Last

In diesem Abschnitt wird die mechanische Belastung verschiedener Schichtsysteme auf Basis der zuvor bestimmten Materialkonstanten mittels des erweiterten Hertzschen Ansatzes [82] berechnet. Sofern keine anderen Indenter definiert werden, erfolgt die Belastung der Schichten im Folgenden durch einen kugelförmigen Diamantindenter mit $10 \mu\text{m}$ Radius.

Form und Größe des Indenters ähneln hierbei den typischen Dimensionen von Staubpartikeln, welche an fast allen stattfindenden Abriebprozessen beteiligt sind. Diamant als Indentermaterial hat allerdings einen deutlich höheren E-Modul als typische Staubpartikel aus SiO_2 oder TiO_2 . Dies erhöht die Belastung des Schichtsystems gegenüber der Verwendung eines elastischeren Indenters. Der Einsatz eines solchen Indenters würde jedoch die Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse verringern, da je nach Kontaktpaarung zusätzlich die E-Moduln von Schicht und Indenter sowie die auftretenden Deformationen des Indenters zu berücksichtigen wären. Die Verwendung von Diamantindenter minimiert die Indenterdeformation und simuliert zugleich ein „worst-case“ Szenario.

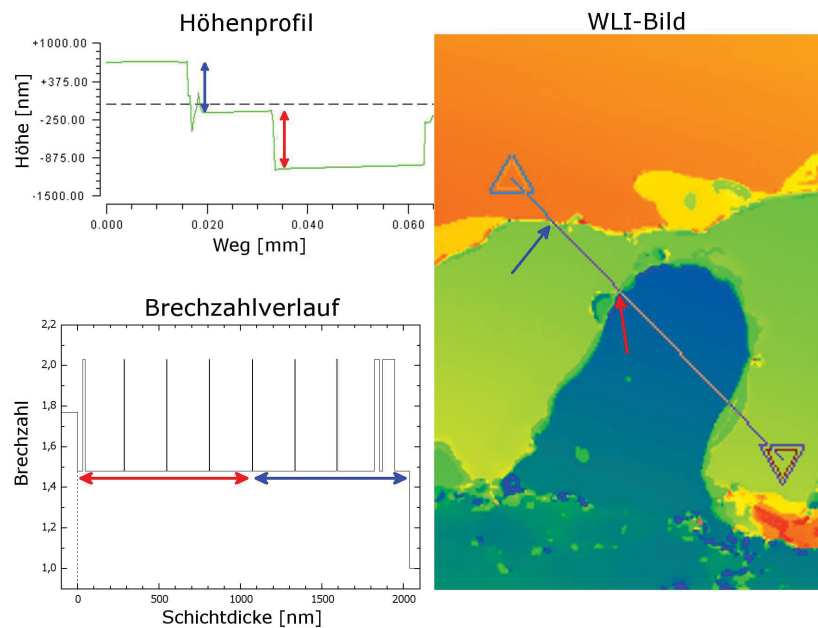


Abbildung 5.7: Analyse der Tiefe der aufgetretenen Schichtdelamination. Rechts: Aufnahme mit Weißlichtinterferometer, Profillinie eingezeichnet. Links oben: Höhenverlauf entlang der Profillinie, Pfeile markieren Tiefenstufen. Links unten: Schichtdesign, Pfeile markieren Tiefenstufen

Die Interpretation der im Schichtsystem auftretenden Belastungen erfolgt im Wesentlichen durch Betrachtung der auftretenden Spannungsverläufe. Zum besseren Verständnis soll ein solches Diagramm hier exemplarisch erläutert werden. Zunächst wird mit der FilmDoktor Software ein definierter Kontakt zwischen Schichtsystem und Indenter berechnet. Da der Indenter in den hier betrachteten Fällen keine laterale Bewegung ausführt sind die Spannungsfelder rotationssymmetrisch. Der linke Teil der Abbildung 5.8 zeigt exemplarisch für ein Mehrschichtsystem die Spannungsverteilung der von Mises Spannung in der X-Z-Ebene. Die einzelnen Schichten des Systems sind, beginnend an der Oberfläche, fortlaufend nummeriert.

Von besonderem Interesse sind die Spannungsmaxima, welche für diese Kontaktsituation direkt unter dem Indenter auftreten. Der betrachtete Spannungsverlauf ist im linken Teil von Abbildung 5.8 durch einen Pfeil hervorgehoben. Der rechte Teil dieser Abbildung zeigt die von Mises Spannung abhängig von der Tiefe unterhalb der Kontaktstelle an der Position $x = 0$. Am linken Rand der Darstellung, bei Tiefe 0, befindet sich die Oberfläche des Schichtsystems. Der rechte Rand befindet sich bereits unterhalb des Schichtsystems, im Substrat. Der Übergang zwischen Schichtsystem und Substrat wird durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben. Die Grenzflächen zwischen den ein-

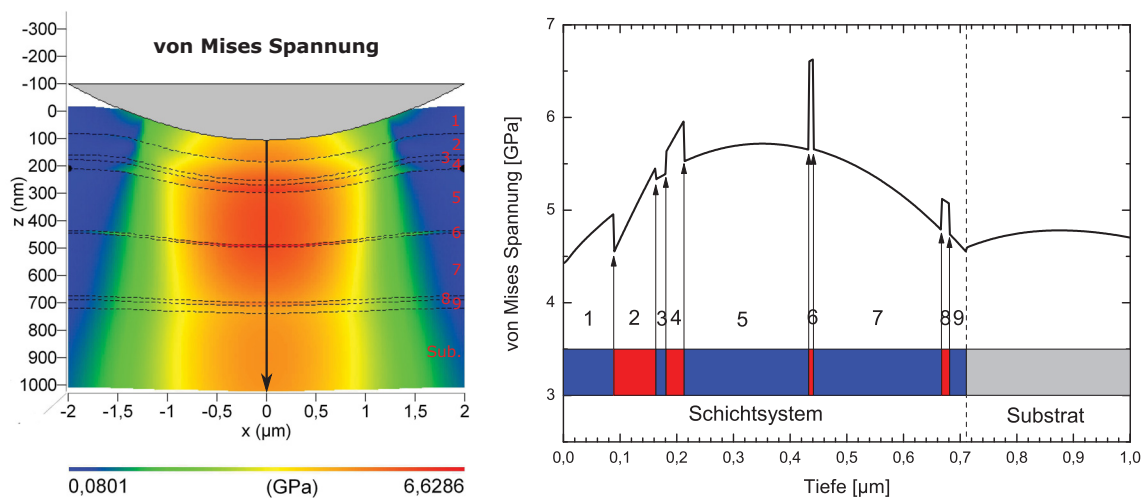


Abbildung 5.8: Von Mises Spannungsfeld eines belasteten Mehrschichtsystems. Links: Spannung in der X-Z-Ebene, Pfeil markiert Schnittlinie bei $x=0$. Rechts: Spannungsverlauf unter dem Indenter mit hervorgehobenen Grenzflächen und schematischem Schichtaufbau

zernen Schichten des Schichtstapels sind in der Regel nicht gesondert hervorgehoben. Diese sind jedoch an Unstetigkeiten im Spannungsverlauf zu identifizieren. Zur besseren Orientierung wurde in diesem Diagramm der schematische Aufbau des Schichtsystems eingearbeitet und die einzelnen Grenzflächen durch Pfeile markiert. Die Nummerierung der einzelnen Schichten wurde beibehalten.

5.2.1 Grundlegendes Verhalten einfacher Systeme

Bevor komplexere Mehrschichtsysteme untersucht werden, soll anhand ausgewählter einfacher Kontaktsituationen der grundsätzliche Einfluss verschiedener Parameter auf das Spannungsfeld des belasteten Systems untersucht werden. Besondere Aufmerksamkeit gilt hier der von Mises Vergleichsspannung. Überschreitet der Wert der von Mises Spannung die Fließgrenze des Materials, so beginnt die plastische Deformation. Dies wird als Kriterium der Schichtschädigung herangezogen, da nach der Entlastung eine permanente Oberflächenveränderung verbleibt.

Zuerst soll untersucht werden, wie sich das Spannungsfeld für Materialien mit unterschiedlichem E-Modul bei ansonsten gleicher Belastung verändert. Hierzu werden Indentationen mit 25 mN Last in verschiedene Substrate simuliert. Um eine größere Anzahl E-Moduln zu betrachten, werden neben realen Substraten aus Saphir und B270 auch fiktive Substrate mit den Materialeigenschaften gedampfter SiO_2 und HfO_2 Schichten

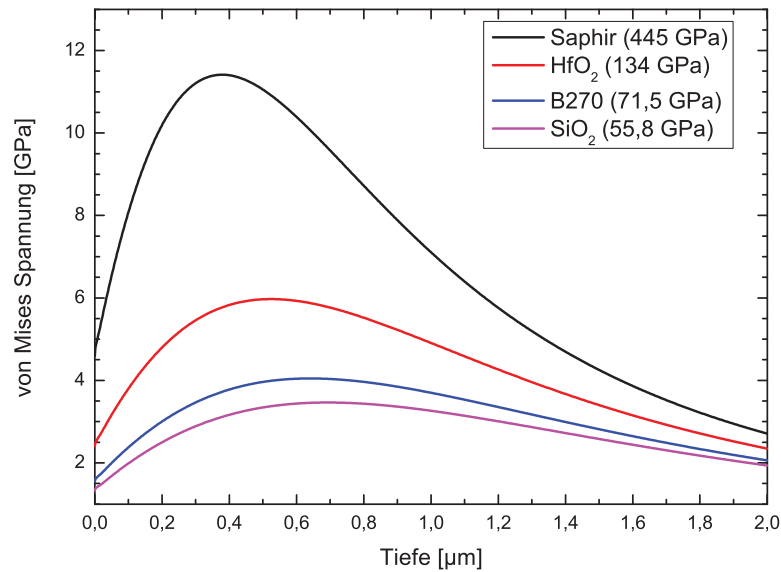


Abbildung 5.9: Verlauf der von Mises Spannung für Substrate mit unterschiedlichem E-Modul

betrachtet.

Abbildung 5.9 zeigt den Verlauf der von Mises Spannung parallel zur Z-Achse unter dem Indenter für die einzelnen Materialien. Je größer der E-Modul des Substrates ist, desto geringer ist die elastische Deformation des Substrates und desto höher ist die auftretende von Mises Spannung. Des Weiteren liegt das Spannungsmaximum mit abnehmendem E-Modul zunehmend tiefer unter der Substratoberfläche. Für alle Substrate liegt das Spannungsmaximum unter der Fließgrenze. Somit ist für eine Indentation mit 25 mN Last bei keinem Substrat eine plastische Deformation zu erwarten.

Als Nächstes wird die Entwicklung der von Mises Spannung in Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft untersucht. Hierzu wird ein B270 Substrat in Schritten von 5 mN zunehmend stärker belastet, bis die auftretende von Mises Spannung die Fließgrenze des Materials übersteigt.

Abbildung 5.10 zeigt auf der linken Seite, wie sich die von Mises Spannung bei ansteigender Indenterbelastung entwickelt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Last höhere Spannungen auftreten und die Position des Spannungsmaximums tiefer im Substrat liegt. Bildet man den Quotienten aus maximaler Spannung und zugehöriger Position, so ergeben sich für alle Indenterlasten Werte zwischen 6,279 GPa/μm und 6,357 GPa/μm. Der Mittelwert beträgt $6,32 \pm 0,03$ GPa/μm. Die gute Übereinstimmung der Quotienten lässt auf eine lineare Korrelation zwischen Position und Betrag des Spannungsmaximums

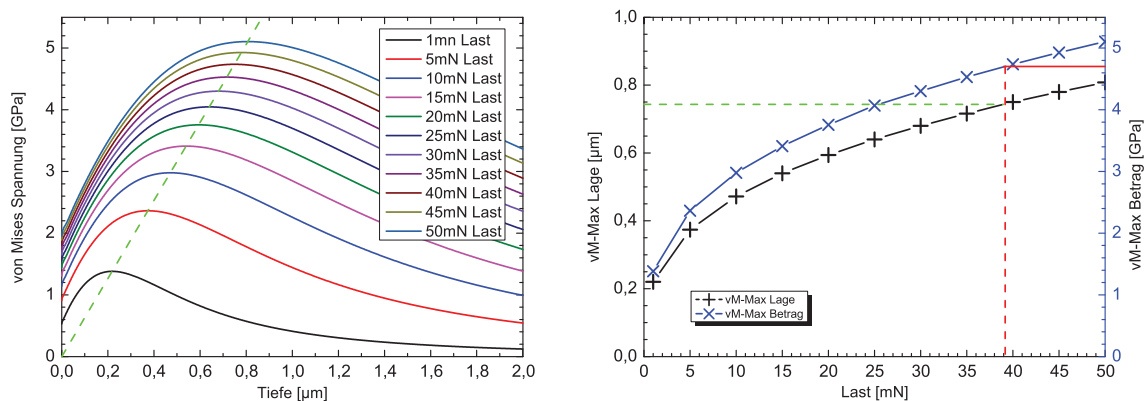


Abbildung 5.10: Von Mises Spannung eines B270 Substrates bei steigender Belastung. Links: Lastkurven unter dem Indenter. Rechts: Lage und Betrag des Spannungsmaximums abhängig von der Last

schließen. Die gestrichelte Linie zeigt die entsprechende Gerade.

Die rechte Seite von Abbildung 5.10 stellt Betrag und Lage des Spannungsmaximums abhängig von der Indenterlast dar. Die rote Linie zeigt die Fließgrenze von B270 (4,7 GPa). Ab einer Last von 39 mN übersteigt die von Mises Spannung die Fließgrenze. Bei dieser Belastung beginnt die plastische Deformation des Substrates. Wie man der zweiten Kurve entnehmen kann, tritt die maximale von Mises Spannung in einer Tiefe von 743 nm auf. Somit lassen sich für massive Substrate die kritische Last und die Position bei der eine plastische Deformation einsetzt vorhersagen.

Nachdem der Einfluss von einwirkender Kraft und E-Modul an unbeschichteten Substraten untersucht wurde, soll nun am Beispiel von Einzelschichten der Einfluss der Schichtdicke auf die Spannungsverteilung untersucht werden. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Eine elastische Schicht (niedriger E-Modul) auf einem steifen Substrat (hoher E-Modul) und eine steife Schicht auf einem elastischen Substrat. Um die Auswirkung des unterschiedlichen E-Moduls möglichst deutlich zu sehen, werden Paarungen mit stark unterschiedlichen E-Modulen betrachtet. Im ersten Fall eine SiO_2 Schicht mit 55,8 GPa auf einem Saphirsubstrat mit 445 GPa, im zweiten Fall eine HfO_2 Schicht mit 134,1 GPa auf einem B270 Substrat mit 71,5 GPa. Bei allen betrachteten Schichtdicken wurde dieselbe Last von 25 mN angenommen.

Abbildung 5.11 zeigt links die Ergebnisse für eine elastische SiO_2 Schicht auf einem steifen Saphirsubstrat. Die gestrichelten Linien markieren den Spannungsverlauf für unbeschichteten Saphir und eine gedachte unendlich dicke Schicht SiO_2 . Die gestrichelte rote Linie kennzeichnet die Fließgrenze der SiO_2 Schicht bei 5,08 GPa.

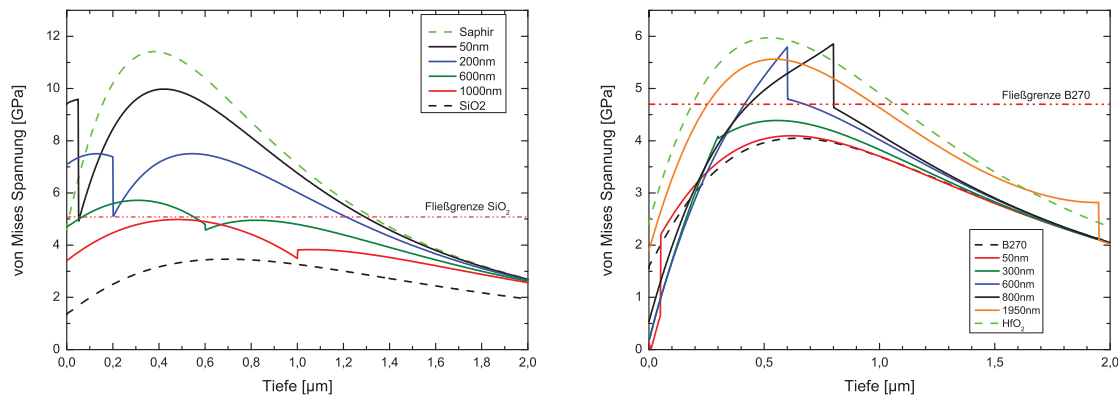


Abbildung 5.11: Spannungsverlauf für Einzelschichten verschiedener Dicke. Links: SiO_2 auf Saphir. Rechts: HfO_2 auf B270

Man erkennt, dass die auf dünne Schichten eines elastischen Materials einwirkende Spannung durch das steifere Substrat deutlich oberhalb der Fließgrenze liegt. Während sich eine unendlich dicke Schicht aufgrund des niedrigen E-Moduls unter Last stark elastisch verformen kann und so die von Mises Spannung gering ausfällt, ist die elastische Deformation der dünnen Schicht begrenzt. Das Saphirsubstrat deformiert sich unter Last kaum und die Möglichkeit der SiO_2 Schicht über elastische Deformation die auftretenden Spannungen zu verringern ist proportional zur Schichtdicke. Erst ab einer Schichtdicke von 1000 nm fällt die von Mises Spannung im SiO_2 wieder unter die Fließgrenze. Obwohl beide Materialien für sich die gegebene Belastung ohne plastische Deformation überstehen, kommt es bei einer hinreichend dünnen Schicht aufgrund der Begrenzung durch das steifere Substrat zur Schädigung der Schicht.

Ein zweiter interessanter Aspekt ist der Verlauf der Spannung am Interface. Bis zu einer Schichtdicke von 600 nm ist die von Mises Spannung auf der SiO_2 Seite der Grenzfläche höher als auf der Saphirseite, ab 800 nm kehrt sich das Verhältnis um. Zudem ist die Spannung im Substrat für jede Schichtdicke niedriger als im unbeschichteten Substrat, die Spannung in der Schicht stets höher als im entsprechenden Bulkmaterial. Am deutlichsten ist dieser Effekt, wenn das Schicht-Substrat-Interface im Bereich des von Mises Maximums liegt.

Die rechte Seite von Abbildung 5.11 zeigt den umgekehrten Fall einer steifen Schicht auf einem elastischen Substrat. Die gestrichelten Linien geben erneut den Spannungsverlauf für Bulkmaterialien an, die rote Linie zeigt die Fließgrenze des B270 Substrates bei 4,7 GPa. Die Fließgrenze von HfO_2 liegt bei 7,15 GPa und ist im Diagramm nicht dargestellt.

Die von Mises Spannung der Schicht ist für alle Schichtdicken unkritisch. Auch für das Substrat ist die von Mises Spannung meist unterhalb der Fließgrenze. Lediglich bei 600 nm Schichtdicke treten am Interface Spannungen auf, welche zur plastischen Deformation des Substrates führen. Die Entwicklung der Spannung am Interface ist komplementär zu dem zuvor betrachteten Fall. Bis 250 nm Schichtdicke ist die Spannung auf der HfO_2 Seite niedriger, ab 300 nm höher als auf der B270 Seite. Auch in diesem Fall beeinflusst die Schicht die Spannung im Substrat, allerdings kommt es durch die steifere Schicht zu einer erhöhten Spannung im Substrat. Erneut korreliert die Stärke des Effektes mit der Maximallage der von Mises Spannung. Die nur bei Schichtdicken um 600 nm zu erwartende Substratschädigung lässt sich auf ein Zusammenfallen von Interface und von Mises Maximum zurückführen.

Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass bei der Kombination von zwei Materialien mit unterschiedlichen E-Moduln bei gleicher äußerer Belastung eine Verlagerung der Spannungsverteilung stattfindet. Die auftretenden von Mises Spannungen werden im elastischeren Material höher und im steiferen Material geringer sein, als bei der Belastung des jeweiligen Einzelmaterials. Die Verschiebung der Belastung ist dabei umso größer, je höher die Differenz im E-Modul ist.

Die Änderung der Spannung am Interface hängt nicht nur von den E-Moduln der beteiligten Materialien ab, sondern ebenfalls von der Lage des Interfaces in Bezug auf den Verlauf der von Mises Spannung. Liegt das Interface im Bereich ansteigender Spannungen, zwischen der Schichtoberfläche und dem Ort maximaler von Mises Spannung, so sind die höheren Spannungen auf der Seite des elastischeren Materials zu erwarten. Im Bereich abfallender Spannung, unterhalb des Ortes der maximalen von Mises Spannung, liegen die höheren Spannungen hingegen auf der steiferen Seite des Interfaces.

Eine genauere Auswertung ist mit der Simulation einer Einzelschicht nicht möglich. Der Indenter erzeugt im Schichtsystem ein Spannungsfeld, dessen Ausdehnung von der Form und Geometrie des Indenters, der aufgebrachten Last und dem E-Modul des Schichtsystems abhängt. Die Ausdehnung dieses Spannungsfeldes und somit der „Wahrnehmungsbereich“ des Indenters ist typischerweise deutlich größer als die Dicke der zu untersuchenden Schichten (vgl. Abb. 5.9). Verändert man in einem Einschichtsystem die Lage des Interfaces durch eine Modifikation der Schichtdicke, so ändert sich der gemittelte E-Modul im Wahrnehmungsbereich des Indenters. Neben der Lage des Interfaces verschiebt sich somit auch die Lage des von Mises Spannungsmaximums.

Um die Position des Interfaces bei konstantem mittlerem E-Modul ändern zu können, wird ein System aus 3 Schichten benötigt. Eine dünne Schicht eines E-Moduls wird

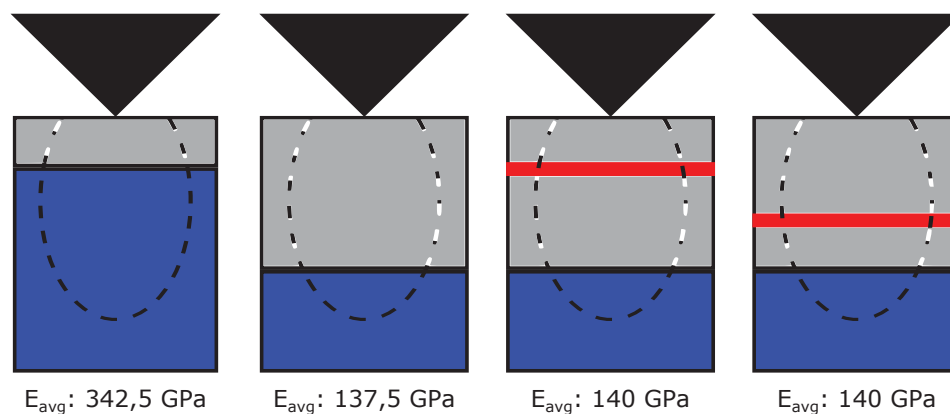


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung des Spannungsfeldes unter dem Indenter, veränderte Schichtdicken führen zu unterschiedlichen mittleren E-Moduln im Wahrnehmungsbereich des Indenters. 3-Schicht-System ermöglicht eine störungsfreie Veränderung der Interfaceposition.

dabei zwischen zwei Schichten eines anderen E-Moduls eingebettet. Der Anteil der beiden Materialien an der Gesamtdicke des Mehrschichtsystems wird konstant gehalten. Durch eine Veränderung der Schichtdicken des äußeren Materials lässt sich die innen liegende Schicht frei positionieren. Somit lässt sich der Einfluss der Position der Schicht auf die auftretenden von Mises Spannungen untersuchen, ohne dass sich der gemittelte E-Modul im Wahrnehmungsbereich des Indenters ändert.

Abbildung 5.12 verdeutlicht das Problem schematisch. Das blaue Substrat habe einen E-Modul von 400 GPa, das graue Schichtmaterial 50 GPa und das rote Schichtmaterial 100 GPa. Die gestrichelte Ellipse markiert die Ausdehnung des Spannungsfeldes. Diese betrage $4 \mu\text{m}$. Von links beginnend sind vier Schichtsysteme dargestellt. Eine Einzelschicht von $1 \mu\text{m}$ Dicke, der über den Wahrnehmungsbereich gemittelte E-Modul E_{avg} beträgt hier 312,5 GPa. Eine Einzelschicht mit einer Dicke von $3 \mu\text{m}$. Hier beträgt der mittlere E-Modul 137,5 GPa. Es folgen zwei 3-Schichtsysteme mit je $3 \mu\text{m}$ Dicke. Die rote Schicht hat eine Dicke von $0,2 \mu\text{m}$ und befindet sich 1 beziehungsweise $2 \mu\text{m}$ unter der Oberfläche. In beiden Fällen beträgt der mittlere E-Modul im Wahrnehmungsbereich des Indenters 140 GPa.

Um den Effekt von Grenzflächen, beziehungsweise dünnen Schichten, auf die Belastung eines Schichtsystems zu untersuchen, wurden zwei Fälle konkret berechnet. Im ersten Fall wurde eine 50 nm dicke HfO_2 Schicht (steif) in einer 1900 nm dicken SiO_2 Umgebung (elastisch) auf einem Saphirsubstrat untersucht. Ausgehend von einem Schichtaufbau [50 nm HfO_2 - 1900 nm SiO_2 - Substrat] wird die HfO_2 Schicht in 100 nm Schritten näher an das Substrat gebracht bis zum Schichtaufbau [1900 nm SiO_2 - 50 nm HfO_2 - Substrat].

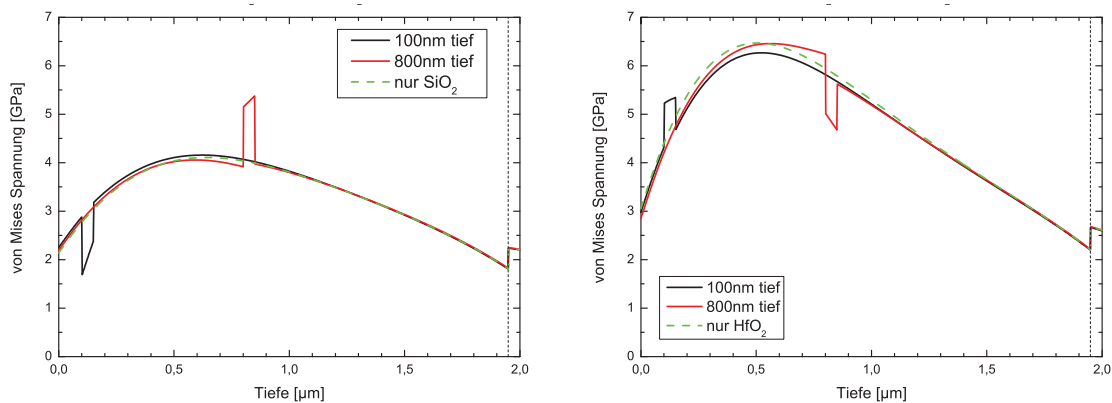


Abbildung 5.13: Verlauf der von Mises Spannung abhängig von der Position der eingebetteten Schicht. Links: HfO₂ Schicht in SiO₂. Rechts: SiO₂ Schicht in HfO₂. Die gestrichelte grüne Linie zeigt den Spannungsverlauf ohne eingebettete Schicht an.

Im zweiten Fall wird analog eine 50nm dicke SiO₂ Schicht in einer 1900nm dicken HfO₂ Umgebung betrachtet.

Abbildung 5.13 zeigt in beiden Fällen exemplarisch für zwei Schichtpositionen den Spannungsverlauf unter dem Indenter bei einer Belastung mit 25 mN. Die schwarze Linie zeigt die Schichtposition 100 nm unter der Oberfläche, die rote Linie die 800nm unter der Oberfläche platzierte Schicht. Die gestrichelte grüne Linie zeigt den Vergleich zu einer 1950 nm dicken Einzelschicht ohne eingebettete Schicht.

Die zuvor an einzelnen Interfaces aufgetretenen Spannungsänderungen treten hier erneut auf. Die Spannungsänderungen erstrecken sich über den kompletten Bereich der eingebrachten Schicht, außerhalb der Schicht sind die Spannungsänderungen jedoch gering. Im Falle einer eingebetteten steifen Schicht treten im oberflächennahen Bereich geringere Spannungen als im umgebenden Medium auf. Befindet sich die Schicht hingegen mehr als 300 nm unter der Oberfläche, so treten hier höhere Spannungen als im Umgebungsmedium auf. Ist die eingebettete Schicht elastischer als das Umgebungsmedium ist der Effekt umgekehrt. Nahe der Oberfläche sind die Spannungen höher, bei tieferliegenden Schichten geringer als im Umgebungsmedium.

Zur genaueren Auswertung der beiden untersuchten Fälle wird nun für jede Schichtposition die Differenz der von Mises Spannung zu einer 1950 nm dicken Einzelschicht des Umgebungsmediums berechnet. Die Spannungsdifferenz in der 50 nm Schicht (Schichtmitte), sowie die Spannungsänderung im Umgebungsmedium unmittelbar vor (oberes Interface) und hinter (unteres Interface) der Schicht werden über der Position der Schicht aufgetragen. Abbildung 5.14 zeigt links die Ergebnisse für eine dünne HfO₂ Schicht in

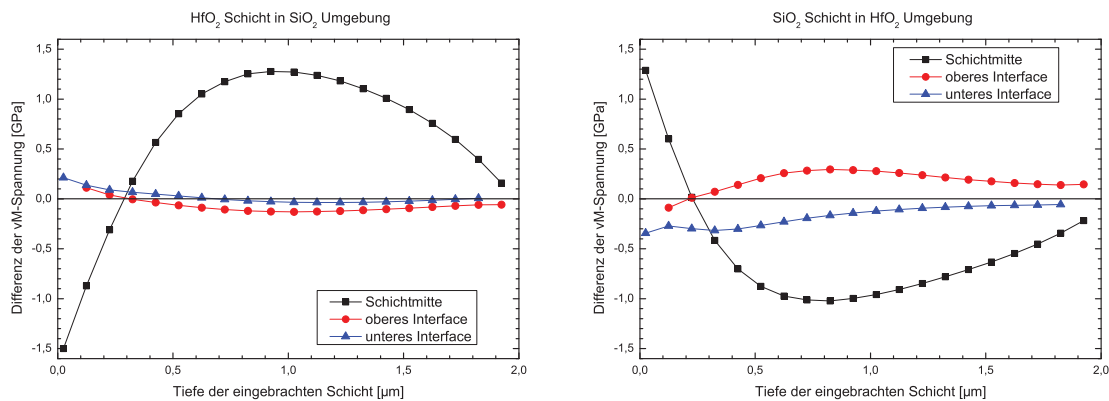


Abbildung 5.14: Differenz der von Mises Spannung zwischen einer 1950nm Einzelschicht und einem System mit eingebrachten 50nm Zwischenschicht abhängig von der Position der Zwischenschicht. Links: steife Schicht in elastischer Umgebung. Rechts: elastische Schicht in steifer Umgebung. Dargestellt ist neben der Spannungsänderung in der Zwischenschicht auch der Einfluss auf die Umgebung am Interface

SiO₂ und rechts für eine dünne SiO₂ Schicht in HfO₂. Die Spannungsdifferenz in der Schicht ist in schwarz eingezeichnet, die Spannungsänderung am oberen Interface in rot, die am unteren Interface in blau. Für die beiden Randpositionen der eingebrachten Schicht existiert jeweils nur eine Grenzfläche zum Umgebungsmedium, daher sind die rote und die blaue Kurve leicht versetzt.

Prinzipiell zeigt sich ein komplementäres Verhalten der von Mises Spannung an der eingebrachten Schicht. Hat die eingebrachte Schicht einen höheren E-Modul als das Umgebungsmedium, so ist die von Mises Spannung in der Schicht meist deutlich höher als im Umgebungsmedium. Umgekehrt führt eine elastischere Schicht zu geringeren von Mises Spannungen als im Umgebungsmedium. Im oberflächennahen Bereich ändert sich das Verhalten. Hier weist eine steife Schicht geringere von Mises Spannungen auf, während eine elastische Schicht erhöhten Spannungen ausgesetzt ist.

In beiden Fällen ist die Auswirkung einer dünnen Zwischenschicht auf die Spannung im Umgebungsmedium gering. Die HfO₂ Schicht bewirkt im SiO₂ direkt oberhalb der Schicht eine geringfügige (maximal 130 MPa) Verringerung der von Mises Spannung. Unmittelbar unterhalb der Schicht ist der Einfluss noch geringer. Bei einer oberflächennahen HfO₂ Schicht ist hingegen eine geringfügige Spannungserhöhung zu bemerken.

Im umgekehrten Fall einer elastischen SiO₂ Schicht in einer steifen HfO₂ Umgebung zeigen sich in Bezug auf die Spannungsänderungen umgekehrte Vorzeichen. Hier kommt es direkt am oberen Interface zu einer Erhöhung der von Mises Spannung um bis zu

Modell A	S	---	277,2L	---	5,7H	247,6L	7,5H	223,3L	32,0H	18,3L	74,3H	89,8L	A
reales Design	S	31,8L	13,6H	231,8L	5,7H	247,6L	7,5H	223,3L	32,0H	18,3L	74,3H	89,8L	A
Modell B	S	31,8L	13,6H	231,8L	5,7H	---	478,4 L	---	32,0H	18,3L	74,3H	89,8L	A

Tabelle 5.5: Reales Design und reduziertes Schichtmodell

295 MPa. Am unteren Interface verringern sich die auftretenden Spannungen hingegen um bis zu 317 MPa. Da im HfO_2 aber Spannungen von über 6 GPa auftreten sind die Änderungen durch die SiO_2 Schicht mit $\sim 5\%$ relativ gering.

5.2.2 Mehrschichtsysteme unterschiedlicher Materialien

In diesem Abschnitt soll der Einfluss verschiedener Materialkombinationen auf die mechanische Belastbarkeit eines Schichtsystems untersucht werden. Zur experimentellen Untersuchung wurden Schichtsysteme aus vier verschiedenen hochbrechenden Materialien (HfO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2) und SiO_2 hergestellt. Alle Schichtsysteme bestehen aus 11 Schichten und haben eine Gesamtdicke von rund $1\text{ }\mu\text{m}$. Auch der Schichtaufbau ist vergleichbar. Die zuvor experimentell beobachteten Unterschiede in der Belastbarkeit sind also primär auf die unterschiedlichen Materialkombinationen zurückzuführen.

Zur genaueren Untersuchung sollen die Spannungsfelder der Schichtsysteme unter Last berechnet werden. Leider ist die verwendete Simulationssoftware auf insgesamt 10 Einzelschichten beschränkt. Zur Lösung dieses Problems werden die Schichtsysteme zur Berechnung reduziert. Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass dünne Einzelschichten die sie umgebenden Schichten kaum beeinflussen. Daher werden bei der mechanischen Modellierung einzelne dünne Schichten des realen Designs durch eine gleichdicke Schicht des Umgebungsmaterials ersetzt. Jede derartige Ersetzung reduziert die effektive Schichtanzahl des Modells um zwei.

Der Vergleich der von Mises Spannung an zwei unterschiedlich reduzierten Modellen des 11 Schicht HfO_2 - SiO_2 -Designs soll die Anwendbarkeit dieses Ansatzes verdeutlichen. In Tabelle 5.5 sind das reale 11 Schicht System sowie zwei unterschiedliche 9 Schicht Modelle dargestellt. Die Schichtdicken sind jeweils in nm angegeben, entsprechend der in der Dünnschichtoptik gebräuchlichen Notation bezeichnet A das Umgebungsmedium Luft, H das hochbrechende Material, L das niedrigbrechende Material und S das Substrat aus Saphir. Modell A ersetzt die erste HfO_2 Schicht nach dem Substrat, Modell B ersetzt eine HfO_2 Schicht in der Systemmitte.

Abbildung 5.15 zeigt die berechnete von Mises Spannung unter dem Indenter für beide Modelle bei unterschiedlichen Lasten im Bereich von 1 bis 30 mN. Abgesehen von

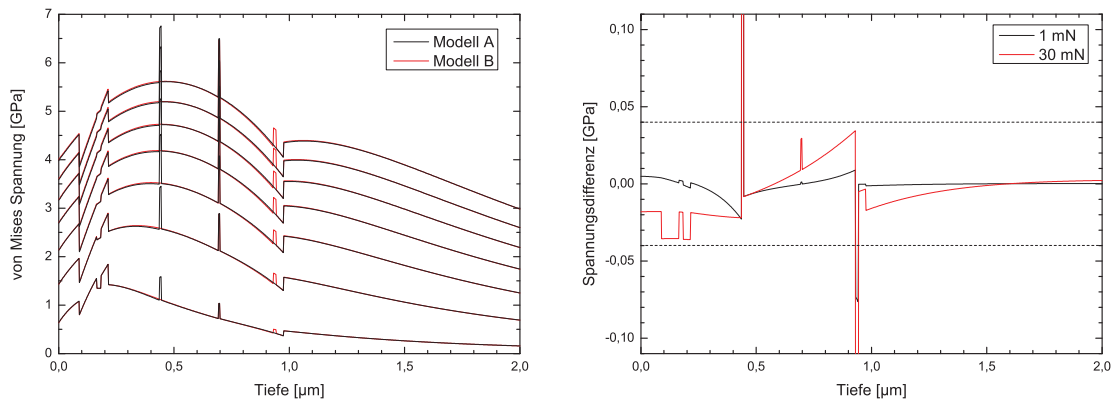


Abbildung 5.15: Vergleich der berechneten Spannungen an zwei vereinfachten Modellen sowie die Differenz zwischen den Modellen

der in der jeweiligen Vereinfachung fehlenden Schicht stimmen beide Modelle sehr gut überein. Die Differenz zwischen beiden Modellen ist für die Lasten von 1 mN und 30 mN ebenfalls dargestellt. Die maximalen Abweichungen liegen unterhalb von 40 MPa. Der relative Fehler durch das reduzierte Modell ist somit kleiner als 1%.

Bei der Auswahl der zu ersetzenden Schichten ist der Verlauf der von Mises Spannung zu berücksichtigen. Das Spannungsmaximum liegt etwa in der Mitte des Schichtstapels. In diesem, für das Versagen bedeutsamen, Bereich ist von einer Schichtersetzung abzusehen. Sowohl in Oberflächennähe als auch in Substratnähe sind die auftretenden Spannungen geringer. Diese Bereiche bieten sich eher für das Ersetzen einer Schicht an. Die hier untersuchten Designs weisen jedoch nahe der Oberfläche dickere hochbrechende Schichten auf. Die Annahme geringer Abweichungen, wie sie für dünne (<15 nm) Schichten demonstriert wurde, ist hier nicht erfüllt. Somit bleiben nur die substratnahen hochbrechenden Schichten für eine Reduzierung des Modells über. Sie sind hinreichend dünn und liegen außerhalb des für das Schichtversagen relevanten Bereichs.

Für andere Materialpaarungen, bei denen die Schichten steifer als das Substrat sind, ist die Ausgangsvermutung, dass das Ersetzen dünner Schichten das Spannungsgefüge nicht wesentlich beeinflusst, gesondert zu überprüfen. Für den hier betrachteten Fall beschichteter Saphirsubstrate ist die Modellierung von reduzierten Schichtsystemen jedoch ein geeignetes Analysewerkzeug. Im Folgenden wird bei allen Designs die substratnächste hochbrechende Schicht ersetzt. Die Tabelle 5.6 gibt einen Überblick über den Aufbau der reduzierten Designs.

Für alle Schichtsysteme wurde die Belastung mit einem kugelförmigen Indenter von $10\text{ }\mu\text{m}$ Radius bei verschiedenen Lasten berechnet. Die Abbildung 5.16 zeigt links alle

HfO ₂	S	277,2L	5,7H	247,6L	7,5H	223,3L	32,0H	18,3L	74,3H	89,8L	A
TiO ₂	S	270,2L	3,8H	248,0L	4,9H	231,6L	18,6H	43,4L	26,5H	105,1L	A
Y ₂ O ₃	S	281,0L	4,4H	158,2L	1,7H	234,8L	28,9H	23,5L	80,0H	89,3L	A
ZrO ₂	S	275,7L	5,3H	247,5L	7,1H	226,0L	31,3H	25,4L	55,3H	94,8L	A

Tabelle 5.6: Reduzierte Schichtmodelle für verschiedene hochbrechende Schichten bei ähnlichem Schichtaufbau

Schichtsysteme unter einer Belastung von 20 mN. Rechts sind die Schichtsysteme mit HfO₂ und ZrO₂ unter einer Belastung von 30 mN dargestellt. Auf TiO₂ und Y₂O₃ wurde in dieser Darstellung verzichtet, da bereits vorher Schädigungen dieser Schichten zu erwarten sind.

Alle hier untersuchten hochbrechenden Materialien haben E-Moduln oberhalb dessen vom SiO₂. Wie zuvor schon gezeigt, bedeutet dies eine Erhöhung der in diesen Schichten auftretenden von Mises Spannung gegenüber dem SiO₂. Diese Spannungserhöhung ist umso ausgeprägter, je höher der E-Modul des Materials ist. Bei einer Belastung von 20 mN ist die von Mises Spannung in den SiO₂ Schichten stets unterhalb der Fließgrenze von 5,08 GPa. Eine plastische Deformation im SiO₂ ist somit nicht zu erwarten.

Das Maximum der von Mises Spannung tritt aufgrund des Schichtdesigns stets in der dritten hochbrechenden Schicht nach der Oberfläche auf. Es liegt somit je nach Material in einer Tiefe von 430 bis 458 nm unter der Oberfläche, relativ nahe der Mitte des Schichtsystems.

Auffallend ist, das TiO₂ zwar einen hohen E-Modul, jedoch nur eine geringe Fließgrenze hat. Die hohe von Mises Spannung führt bereits bei einer Belastung von 20 mN zu einer deutlichen Überschreitung eben dieser (blaue gestrichelte Linie). Auch die Fließgrenze von Y₂O₃ ist nur geringfügig höher als die des SiO₂. Da Yttriumoxid von allen hochbrechenden Materialien hier jedoch den geringsten E-Modul aufweist, ist die Spannungserhöhung so gering, das die Fließgrenze (grüne gestrichelte Linie) noch nicht überschritten wird. HfO₂ und ZrO₂ zeigen zwar ebenfalls eine deutliche Spitze in der von Mises Spannung, ihre hohen Fließgrenzen verhindern jedoch eine plastische Deformation.

Wie man im rechten Teil der Abbildung sehen kann, ändert sich das Spannungsprofil bei steigender Belastung nur betragsmäßig. Allerdings wird bei einer Belastung von 30 mN die Fließgrenze des SiO₂ nun deutlich überschritten. Da bereits eine plastische Deformation im SiO₂ auftritt, werden die realen Spannungswerte in den hochbrechenden Schichten niedriger ausfallen als die hier berechneten Werte. Dennoch lässt sich aus der Berechnung das weitere Verhalten der Schichten extrapolieren. ZrO₂ ist in diese Belastungssituation Spannungen unmittelbar unter seiner Fließgrenze ausgesetzt. HfO₂ hat

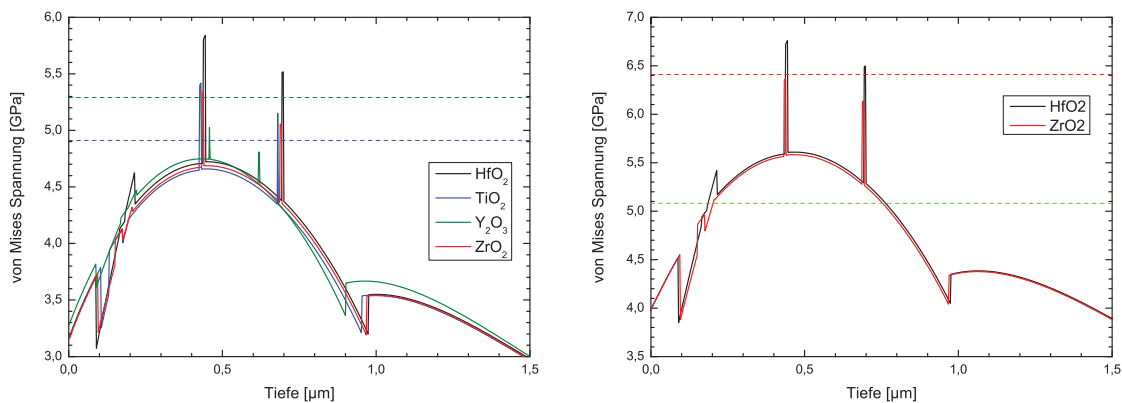


Abbildung 5.16: Vergleich der berechneten von Mises Spannungen für verschiedene Schichtsysteme. Links: 20 mN Last. Rechts: 30 mN Last

demgegenüber noch Spielraum bis zum Erreichen der Fließgrenze von 7,15 GPa. Somit kann der exakte Spannungsverlauf bedingt durch das Auftreten plastischer Deformationen im SiO_2 zwar nicht mehr berechnet werden, es ist aber davon auszugehen, dass die ZrO_2 Schichten vor den HfO_2 Schichten eine kritische Spannung erreichen werden.

Die verwendete Materialkombination beeinflusst somit das Einsetzen plastischer Deformation. Im Falle von TiO_2 und Y_2O_3 beginnt diese in der dritten hochbrechenden Schicht. Bei der Verwendung von HfO_2 und ZrO_2 setzt die plastische Deformation zuerst im SiO_2 um die dritte hochbrechende Schicht herum ein. Zudem wird bei weiterer Laststeigerung die ZrO_2 Schicht vor der HfO_2 Schicht überlastet werden. Hieraus ist ersichtlich, dass HfO_2 das am besten geeignete hochbrechende Schichtmaterial ist. Bei den untersuchten Schichtsystemen ist das Einsetzen des Schichtversagens in der Mitte des Schichtstapels zu erwarten.

5.2.3 Einfluss der Gesamtdicke auf Mehrschichtsysteme

Für die zuvor untersuchten Schichtsysteme trat die Schädigung in der Mitte des Schichtsystems auf. Mittels unterschiedlich dicken, aus SiO_2 und HfO_2 aufgebauten, Schichtsystemen soll nun der Einfluss der Dicke eines Schichtsystems auf seine mechanische Belastbarkeit untersucht werden. Es werden dieselben Schichtsysteme simuliert, die zuvor schon experimentell untersucht wurden. Für Systeme mit mehr als 10 Schichten wird die Schichtanzahl erneut durch Ersetzung der substratnahen hochbrechenden Schichten reduziert. Die Tabelle 5.7 gibt einen Überblick über die betrachteten Schichtsysteme.

Abbildung 5.17 zeigt auf der linken Seite für die einzelnen Schichtsysteme die von Mises Spannung unter dem Indenter bei einer Last von 10 mN. Wie zuvor schon an

270 nm	S	17,9H	19,7L	143,5H	88,9L						A
452 nm	S	24,1L	16,4H	198,8L	33,3H	16,0L	74,3H	89,0L			A
711 nm	S	29,7L	14,3H	225,9L	8,5H	219,7L	32,1H	17,8L	74,0H	89,2L	A
976 nm	S	277,2L	5,7H	247,6L	7,5H	223,3L	32,0H	18,3L	74,3H	89,8L	A
2036 nm	S	1331,1L	4,7H	252,5L	7,5H	224,9L	32,3H	18,1L	74,5H	89,9L	A

Tabelle 5.7: Schichtmodelle für unterschiedliche dicke Schichtsysteme, ab 976 nm Gesamtdicke reduzierte Modelle

Einzelschichten unterschiedlicher Dicke beobachtet, nimmt die von Mises Spannung mit zunehmender Systemdicke ab.

Im 270 nm dünnen Schichtsystem treten bei einer Indenterlast von 10 mN bereits Spannungen bis zu 5,5 GPa auf. Die Fließgrenze von SiO_2 wird in der obersten Schicht überschritten, somit ist ein frühzeitiges Schichtversagen zu erwarten. Im 2036 nm dicken Schichtsystem bleibt die von Mises Spannung in den SiO_2 Schichten bei identischer Belastung unterhalb von 3 GPa, beziehungsweise unterhalb von 4 GPa in den HfO_2 Schichten. Eine Schädigung des Schichtsystems aufgrund plastischer Deformation ist erst bei bedeutend höheren Indenterlasten zu erwarten.

Für alle Schichtsysteme wurde neben der von Mises Spannung auch die Normalspannung in X-Richtung (σ_x) berechnet. Der Verlauf dieser Normalspannung unter dem Indenter ist auf der rechten Seite von Abbildung 5.17 für alle Schichtsysteme dargestellt. Negative Werte bezeichnen Druck-, positive Werte Zugspannungen.

Interessant ist hier die Spannungsentwicklung in den dünnen HfO_2 Schichten bei zunehmender Schichtdicke. Die Schichtsysteme unterhalb von 500 nm Dicke weisen ausschließlich Druckspannungen auf, welche in den HfO_2 Schichten betragsmäßig geringfügig niedriger als in den SiO_2 Schichten sind. Beim 711 nm dicken Schichtsystem tritt erstmals eine dünne HfO_2 Schicht auf, welche auf beiden Seiten von mehr als 200 nm SiO_2 umgeben ist. Der Betrag der Druckspannung fällt in dieser Schicht um 900 MPa auf ~ 100 MPa ab während im umliegenden SiO_2 Druckspannungen von $\sim 1,0$ GPa auftreten. Der Spannungsabfall in der substratnahen HfO_2 Schicht ist demgegenüber mit 300 GPa deutlich kleiner. Mit steigender Systemdicke wird diese Spannungsänderung zunehmend ausgeprägter. Ab dem 976nm dicken AR System treten im HfO_2 Zugspannungen auf, während im umliegenden SiO_2 weiterhin Druckspannungen auftreten.

Verantwortlich für diese Spannungsänderung ist der geringe E-Modul der SiO_2 Schichten. Unter der Belastung durch den Indenter kommt es hier zu einer starken elastischen Deformation. Die HfO_2 Schichten deformieren sich aufgrund ihres höheren E-Moduls weniger stark. Beide Schichtmaterialien sind im Stack miteinander verbunden, die De-

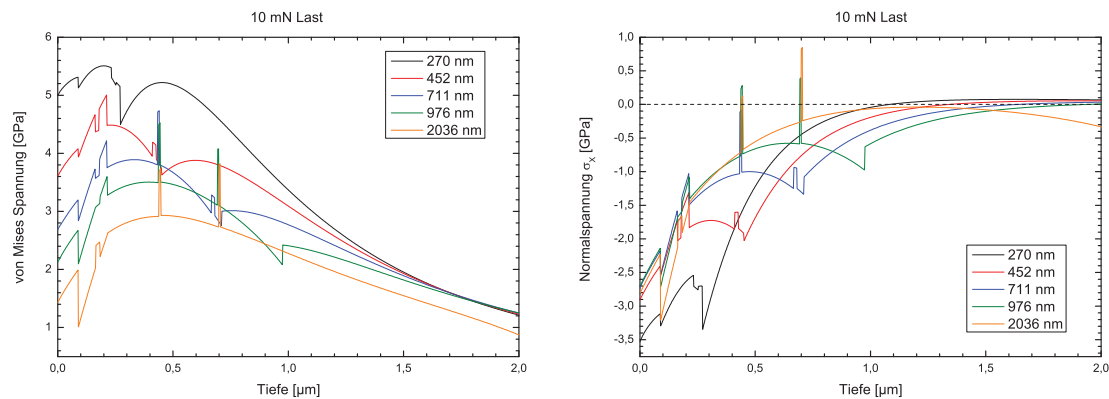


Abbildung 5.17: Spannungsverläufe für Schichtsysteme unterschiedlicher Dicken. Links: von Mises Spannung unter dem Indenter. Rechts: Normalspannung σ_x unter dem Indenter, je 10 mN Last

formation der SiO_2 Schichten führt somit zu einer Verbiegung der HfO_2 Schichten. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je dicker das Schichtsystem ist, da der SiO_2 -Anteil steigt. Die substratnächste HfO_2 Schicht weist nur einen begrenzten Anstieg in der Zugspannung auf. Unterhalb der Schicht befindet sich nur wenig SiO_2 , das steife Saphirsubstrat wirkt stützend und begrenzt die auftretenden Deformationen.

Bei Schichtsystemen mit einer Gesamtdicke ab $\sim 1 \mu\text{m}$ tritt an der Grenzfläche zwischen HfO_2 und SiO_2 unter dem Indenter bei der Normalspannung σ_x ein Umschlag zwischen Druck- und Zugspannung auf. Die SiO_2 Schichten werden in X-Richtung gestaucht, die HfO_2 Schichten hingegen gestreckt. Es kommt zu einer Scherung am Interface. Andererseits begünstigt die Änderung der Prozessparameter beim Materialwechsel die Entstehung von Schichtdefekten während der Beschichtung. Die Kombination aus geschwächter Struktur und erhöhter Belastung führt zu einer Ablösung des Schichtsystems am Interface zwischen HfO_2 und SiO_2 . Abhängig von der Systemdicke sind somit unterschiedliche Arten des Schichtversagens zu erwarten. Schichtsysteme mit einer Gesamtdicke zwischen 400 und 800 nm dürften sich hierbei in einem optimalen Bereich bewegen. Die Schichtdicken sind so groß, dass die Elastizität des SiO_2 die auftretenden von Mises Spannungen verringert, gleichzeitig ist das System dünn genug, um einer verformungsbedingten Schichtablösung vorzubeugen.

5.2.4 Mechanische Optimierung des Schichtsystems

In den vorherigen Abschnitten wurden unterschiedliche Schichtsysteme abgeschieden, mechanischen Belastungstests unterzogen und die aufgetretenen Schäden wurden cha-

rakterisiert. Anschließend wurden die Spannungszustände der belasteten Schichtsysteme mittels Simulationsrechnung nachvollzogen und anhand der Simulationsrechnungen und der aufgetretenen Schäden das Schichtversagen rekonstruiert.

In diesem Abschnitt soll nun der umgekehrte Weg gegangen werden. Ausgehend von den ermittelten Materialparametern von Schicht und Substrat werden die Spannungszustände unterschiedlicher Modellsysteme unter Last berechnet. Diese Modellsysteme erfüllen zunächst keine optische Funktion, sondern dienen nur der Untersuchung, welches Schichtarrangement auf Basis der zuvor gewonnenen Erkenntnisse eine hohe mechanische Zerstörschwelle erwarten lässt. Das so optimierte Modellsystem wird im nächsten Schritt der Ausgangspunkt eines optischen Designprozesses um die geforderte Antireflexwirkung zu erzielen. Das fertige Design wird in einer weiteren mechanischen Simulationsrechnung auf mögliche Schwachstellen überprüft. So lässt sich in einem iterativen Prozess ein mechanisch optimiertes Schichtsystem mit definierter optischer Funktion entwickeln. Das so optimierte Design wird abschließend hergestellt und experimentell bezüglich seiner mechanischen Belastbarkeit untersucht.

Üblicherweise beginnt das Design optischer Schichtsysteme mit der Definition der gewünschten Funktionalität und einer etablierten Lösung die diese bereits einigermaßen erfüllt [7, 8, 116]. In einem Refinementprozess wird dieses Schichtsystem dann auf das definierte Ziel angepasst. Die im Laufe der Zeit stark gestiegene Rechenleistung und moderne Synthesealgorithmen [117, 118] ermöglichen jedoch mittlerweile auch für außergewöhnliche Ausgangsdesigns eine gute Anpassung an eine optische Zielfunktion, sofern bestimmte Randbedingungen erfüllt werden. Im Falle eines Entspiegelungsschichtsystems sollte der Anteil des verwendeten hochbrechenden Materials 50% nicht übersteigen. Die zum Umgebungsmedium Luft abschließende Schicht muss zudem eine niedrige Brechzahl aufweisen.

Bei den vorhergehenden Untersuchungen hatte sich die Materialkombination SiO_2 - HfO_2 als am beständigsten erwiesen. Diese beiden Materialien werden daher auch für die folgenden Simulationen verwendet. Bezüglich der Schichtsystemdicken lag das Optimum bei rund 450nm. Dünner Systeme waren deutlich empfindlicher, bei dickeren Systemen nahm die Belastbarkeit langsam ab, wobei eine andere Art der Schädigung festgestellt wurde. Die Dicke und Position der Schichten war bisher durch die optische Funktion der Beschichtung vorgegeben. Diese werden nun frei variiert. Es ergeben sich drei zu untersuchende Parameter: Gesamtdicke des Schichtsystems, Anteil des HfO_2 am Schichtsystem und Positionierung des HfO_2 im Schichtsystem. Bei der Betrachtung von drei Optionen je Parameter ergeben sich somit insgesamt 27 zu betrachtende Schichtsysteme.

Bezüglich der Gesamtdicke werden Schichtsysteme mit 400nm, 600nm und 800nm untersucht. Angaben zum HfO_2 -Anteil beziehen sich auf die geometrische Dicke des Schichtsystems. Hier werden Anteile von 12,5%, 25% und 50% berechnet. Die Variationen des Schichtaufbaus werden entsprechend der in der Dünnschichtoptik üblichen Notation angegeben. S bezeichnet hierbei das Substrat (Saphir), H das hochbrechende Material (HfO_2), L das niedrigbrechende Material (SiO_2) und A das Umgebungsmedium (Luft). Die untersuchten Schichtanordnungen waren S[HL]A, S[LHL]A und S[LH]A. Für die S[LHL]A Anordnung wurde das niedrigbrechende Material in zwei gleich dicke Schichten aufgeteilt. Die S[LH]A Anordnung widerspricht der für Antireflexschichten notwendigen Voraussetzung einer niedrigbrechenden Abschlusschicht. Der Vollständigkeit halber wurde sie dennoch bei der Berechnung der Spannungszustände berücksichtigt.

Zur Simulation der Belastung wurde ein kugelförmiger Indenter mit 10 μm Radius, welcher mit einer Kraft von 20 mN in die Beschichtung gedrückt wird, verwendet. Die berechneten von Mises Spannungen unter dem Indenter sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Jedes Diagramm zeigt eine Schichtanordnung bei einer Gesamtschichtdicke. Die einzelnen Graphen zeigen die unterschiedlichen Anteile an HfO_2 . Von links nach rechts sind die unterschiedlichen Gesamtdicken dargestellt. 400 nm links, 600 nm mittig, 800 nm rechts. Gestrichelte Linien markieren die Grenze zwischen Schicht (links) und Substrat (rechts). Die Zeilen zeigen die unterschiedlichen Schichtanordnungen. Erste Zeile S[HL]A, zweite Zeile S[LHL]A, dritte Zeile S[LH]A.

Es zeigt sich, dass die im SiO_2 auftretenden von Mises Spannungen häufig oberhalb der Fließgrenze von 5,08 GPa liegen. Im Hafniumoxid wird die Fließgrenze von 7,15 GPa hingegen nur in einem Einzelfall überschritten. Somit gilt es, zunächst die im SiO_2 auftretenden von Mises Spannungen zu minimieren, um plastisches Fließen als Versagensursache zu vermeiden. Eine Betrachtung der Normalspannungen in X-Richtung, welche bei hohen Schichtdicken bereits vor dem Einsetzen des plastischen Fließens eine Schichtschädigung durch Delamination hervorrufen können, folgt im nächsten Schritt.

Wie eingangs erwähnt, ist das Maximum der von Mises Spannung für das Auftreten plastischen Fließens das entscheidende Kriterium. Abbildung 5.19 zeigt den maximalen Betrag der von Mises Spannung im SiO_2 in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke für 3 unterschiedliche HfO_2 -Anteile. Der hier betrachtete Schichtaufbau lautet S[LHL]A, also mittig platziertes HfO_2 . Die verwendete Farbe gibt Aufschluss über den HfO_2 -Anteil im jeweiligen Schichtsystem. Zwischen der Gesamtschichtdicke, dem HfO_2 -Anteil im Schichtsystem und den im SiO_2 auftretenden von Mises Spannungen gibt es zwei deutliche Korrelationen.

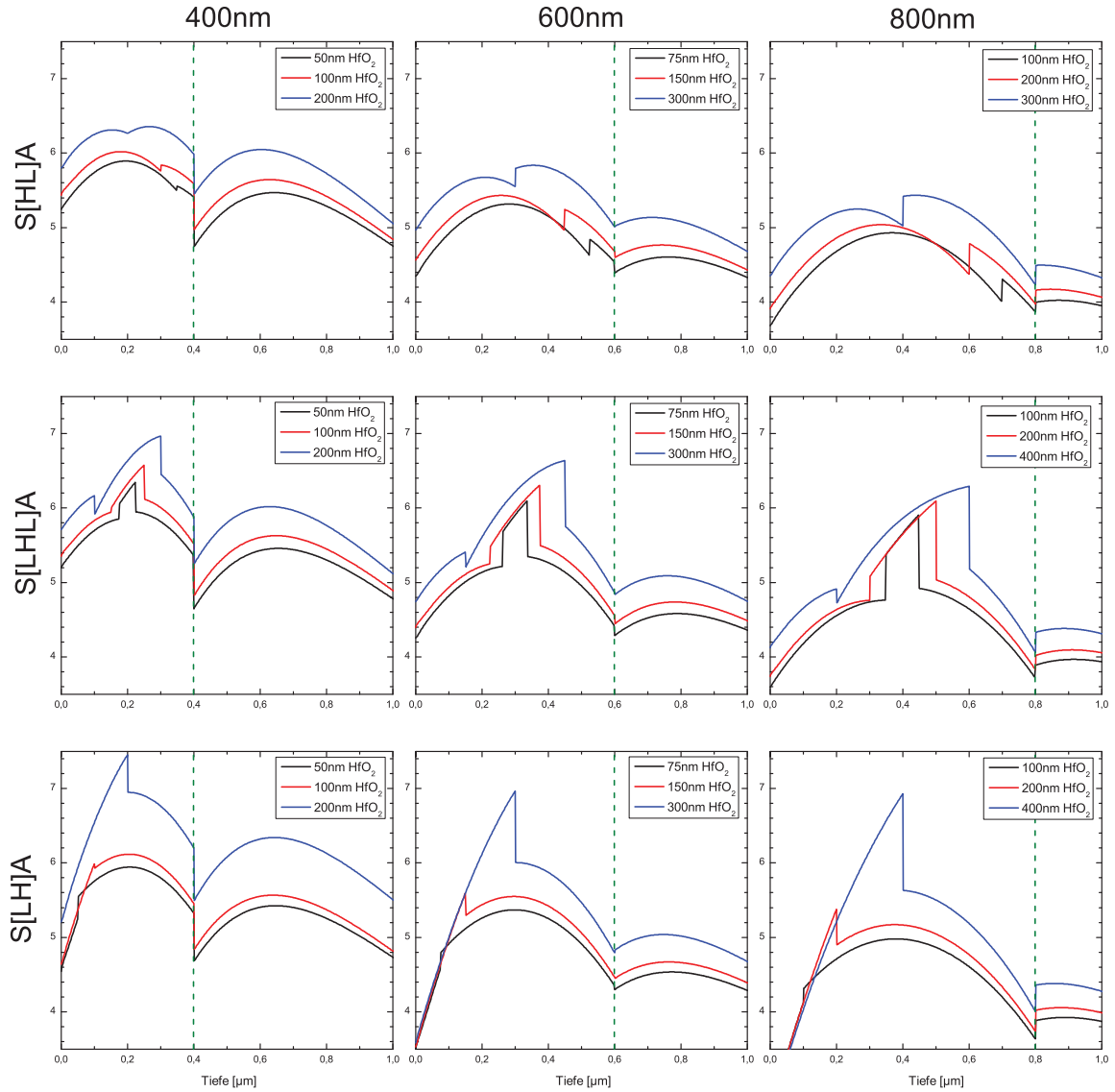


Abbildung 5.18: Simulation der von Mises Spannung unter dem Indenter für verschiedene Modelldesigns. Unterschiedliche Gesamtdicken von links nach rechts: 400nm, 600nm, 800nm. Von oben nach unten unterschiedliche Schichtanordnung, HfO₂ am Substrat, mittig oder als Abschlusschicht. Je Diagramm drei unterschiedliche HfO₂-Anteile

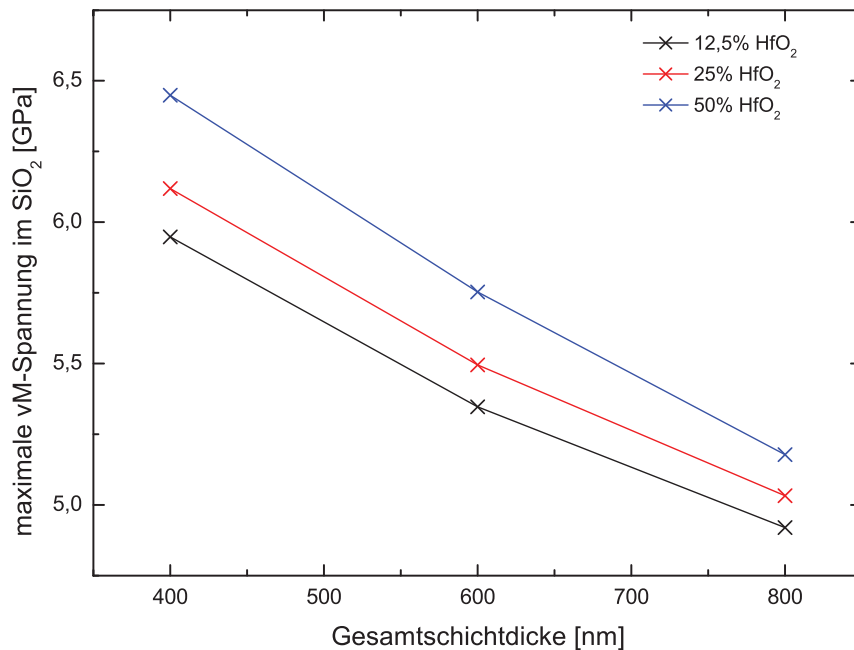


Abbildung 5.19: Maximum der von Mises Spannung im SiO₂ für unterschiedliche Gesamtschichtdicken und unterschiedliche HfO₂-Anteile

Unabhängig vom HfO₂-Anteil der Schicht treten mit steigender Gesamtschichtdicke niedrigere von Mises Spannungen auf. Die Ursache dieses Verhaltens ist der geringere E-Modul der Schichtmaterialien gegenüber dem Substrat. Die Schichtmaterialien lassen sich einfacher elastisch verformen. Mit steigender Schichtdicke nimmt das deformierbare Volumen zu. Die über den Indenter eingebrachte Energie wird zu einem größeren Anteil in elastische Deformation und weniger in von Mises Spannungen umgesetzt. Dies zeigt sich auch an der zunehmenden Eindringtiefe.

Betrachtet man die Auswirkung der unterschiedlichen HfO₂-Anteile, so sieht man, dass eine Steigerung des HfO₂-Anteils bei gleichbleibender Gesamtdicke die auftretenden von Mises Spannungen erhöht. Dieses Verhalten leitet sich aus den unterschiedlichen E-Moduln der Schichtmaterialien ab. Der Elastizitätsmodul von HfO₂ ist ungefähr das 2,5-fache dessen von SiO₂. Steigt der HfO₂-Anteil, so steigt der über das gesamte Schichtsystem gemittelt E-Modul ebenfalls. Dies bedingt eine verringerte elastische Deformation und erhöht die auftretenden von Mises Spannungen. Die mit steigendem HfO₂-Anteil abfallenden Eindringtiefen bestätigen diesen Befund.

Des Weiteren zeigt sich, dass der Einfluss der Schichtposition abhängig vom HfO₂-Anteil ist. Abbildung 5.20 zeigt das Maximum der von Mises Spannung für die drei Schichtpositionen bei einem HfO₂-Anteil von 12,5% (schwarz) und 50% (blau). Mit stei-

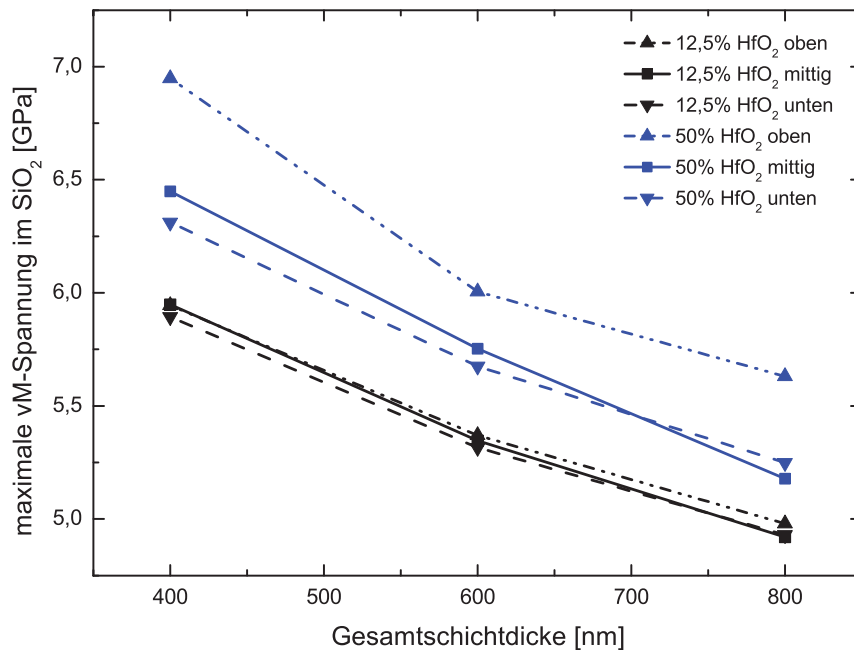


Abbildung 5.20: Maximum der von Mises Spannung im SiO₂ für unterschiedliche Positionen der hochbrechenden Schicht bei 12,5% bzw. 50% HfO₂ im Schichtvolumen

gendem HfO₂-Anteil nehmen die Spannungsunterschiede zwischen den einzelnen Schichtposition zu. Die mittlere Differenz zwischen der Position höchster Spannung und der Position niedrigster Spannung beträgt bei 12,5% HfO₂-Anteil 0,11 GPa oder 2,0% und steigt bei 50% HfO₂-Anteil auf 0,48 GPa beziehungsweise 8,3% an.

Dieser Effekt ist naheliegend, da eine geringe Menge HfO₂ im Schichtsystem auch nur einen geringen Einfluss auf dieses ausüben kann. Unabhängig von ihrer Position im Schichtsystem sind die Auswirkungen einer dünnen Schicht mit hohem E-Modul auf den Verlauf der von Mises Spannung im restlichen Schichtsystem gering. Erst größere HfO₂-Anteile beeinflussen das Schichtsystem so stark, dass eine Positionsänderung hier den Spannungsverlauf im gesamten Schichtsystem verändert. Grundsätzlich neigen Schichtanordnungen mit einer oben liegenden HfO₂ Schicht zu höheren von Mises Spannungen als Systeme mit mittig oder unten eingebrachten HfO₂ Schichten. Somit ist eine oben liegende hochbrechende Schicht nicht nur aus optischen Gründen problematisch, sondern ebenso aus mechanischen Erwägungen.

Zur genaueren Analyse der Auswirkungen der Schichtpositionierung muss der gesamte Spannungsverlauf unter dem Indenter betrachtet werden. Abbildung 5.21 zeigt exemplarisch die von Mises Spannung unter dem Indenter für die verschiedenen Schichtpositio-

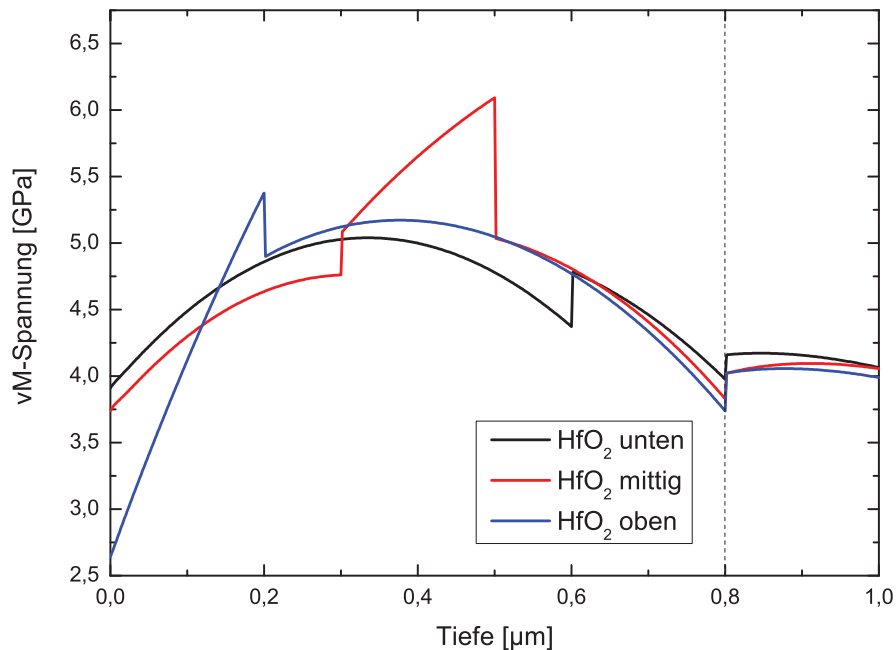


Abbildung 5.21: Von Mises Spannung unter dem Indenter abhängig von der Schichtposition für ein System von 800 nm Dicke und 25% HfO₂-Anteil

nen bei einer Gesamtschichtdicke von 800 nm und einem HfO₂-Anteil von 25% (200 nm). Für andere Gesamtdicken und HfO₂-Anteile bleiben die Ergebnisse im Wesentlichen die gleichen.

Eine oben platzierte HfO₂ Schicht weist direkt unter dem Indenter sehr geringe Spannungen auf. Mit zunehmender Tiefe steigen diese Spannungen stark an. Bei sehr hohe HfO₂-Anteilen kann es sogar zur plastischen Deformation des Hafniumoxids kommen (vgl. Abb. 5.18, 3. Zeile). Die unter der HfO₂ Schicht liegende SiO₂ Schicht weist ebenfalls hohe von Mises Spannungen auf. Wird die HfO₂ Schicht mittig platziert, so weist die oberhalb liegenden SiO₂ Schicht die niedrigsten für dieses Material beobachteten Spannungen auf. Die Lage der HfO₂ Schicht fällt in den am stärksten belasteten Bereich des Schichtsystem. Es treten hier besonders hohe von Mises Spannungen auf, was jedoch durch die erhöhte Fließgrenze des HfO₂ kompensiert wird. Die in der unteren SiO₂ Schicht auftretenden Spannungswerte sind vergleichbar zu denen im System mit der oben liegenden HfO₂ Schicht. Befindet sich das Hafniumoxid direkt auf dem Substrat so verschieben sich die Spannungswerte der oberen SiO₂ Schicht. Bis zu einer Tiefe von 300 nm sind die Spannungen größer als beim System mit mittig platzierter H-Schicht. Verglichen mit einer oben liegender HfO₂ Schicht treten im SiO₂ von 200 bis 600 nm Tiefe niedrigere Spannungen auf. Auffallend ist der Bereich der HfO₂ Schicht von 600

- 800 nm. Am Interface zwischen SiO_2 und HfO_2 kommt es erneut zu einem Anstieg der von Mises Spannung auf der HfO_2 Seite der Grenzfläche. Doch bleibt die von Mises Spannung im HfO_2 hier auf demselben Niveau wie bei den zuvor betrachteten Schichtaufbauten im SiO_2 . Vermutlich begrenzt der geringe E-Modul der oberhalb befindlichen SiO_2 Schicht die Belastung des HfO_2 .

Unter dem Aspekt eines gegenüber mechanischen Belastungen optimierten Schichtdesign ist eine mittige Platzierung der HfO_2 Schicht zu bevorzugen. Eine oben liegende Schicht mit hohem E-Modul wird stark, unter Umständen bis in den Bereich plastischen Fließens, belastet ohne die von Mises Spannungen im darunterliegenden Material mit niedrigem E-Modul zu reduzieren. Wird die steife Schicht unten, in Substratnähe, platziert führt dies nicht zu einer Entlastung der oberen, elastischeren Schichtteile. Zudem ist die mechanische Belastung des steiferen Materials begrenzt, so dass es seinen Vorteil der hohen Fließgrenze nicht zur Geltung bringen kann. Eine mittig eingebrachte HfO_2 Schicht führt hingegen zu einer Reduktion der von Mises Spannung im oberen Bereich des Schichtsystems. Die höchsten von Mises Spannungen treten im mittleren Bereich, also gerade dort, wo das belastbarste Material ist, auf. Die Spannungen der tieferliegenden SiO_2 Schicht sind höher als die der obenliegenden. Allerdings liegen diese Spannungen für alle Designvarianten auf vergleichbarem Niveau.

Zuvor wurde bereits gezeigt, dass mit steigender Gesamtdicke des Schichtsystems die von Mises Spannungen im System abnehmen. Allerdings wurde bereits bei der Untersuchung unterschiedlich dicker AR-Systeme in Abschnitt 4.1.3 festgestellt, dass neben der von Mises Spannung als Kriterium für das Auftreten plastischer Deformation auch die Normalspannungen in X-Richtung als Auslöser von Delamination am Interface verschiedener Schichten berücksichtigt werden muss. Die durchgeführten Simulationsrechnungen berücksichtigen diese Spannung. Ihre Relevanz als Versagenskriterium hängt stark von der Position der steifen HfO_2 Schicht und der Gesamtschichtdicke ab. Der HfO_2 -Anteil hat hingegen nur einen sehr geringen Einfluss auf die Normalspannung, daher sollen im Folgenden nur Schichten mit 25% HfO_2 -Anteil betrachtet werden.

Abbildung 5.22 zeigt links die Normalspannung in X-Richtung in einem 600 nm dicken Schichtsystem für die unterschiedlichen Positionen der HfO_2 Schicht. Rechts ist die Normalspannung für eine mittig platzierte HfO_2 Schicht für Schichtsysteme unterschiedlicher Dicke dargestellt.

Wie man sehen kann, treten bei oben oder unten positionierten HfO_2 Schichten nur sehr geringe Spannungsdifferenzen am Interface zwischen Hafniumoxid und Siliziumoxid auf. Bei der mittigen HfO_2 Schicht tritt am unteren Interface hingegen ein erheblicher

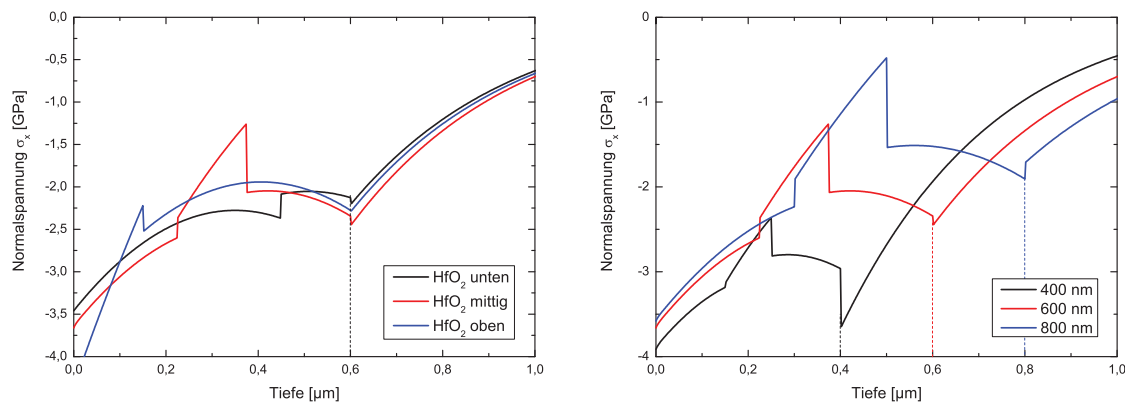


Abbildung 5.22: Normalspannung unter dem Indenter. Links: Abhängigkeit von HfO₂ Position bei 600 nm Gesamtdicke, Rechts: Abhängigkeit von der Gesamtdicke bei mittlerer HfO₂ Schicht

Spannungssprung auf. Betrachtet man die mittig platzierte Schicht bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken, so wird dieser Spannungssprung umso größer, je dicker das Schichtsystem wird. Bei 400 nm Gesamtdicke liegt die Spannungsdifferenz bei 0,45 GPa und wächst mit zunehmender Dicke bis zu 1,06 GPa bei 800 nm Gesamtdicke. Zusätzlich nimmt der Betrag der Normalspannung mit steigender Dicke ab. Bei einem 400 nm dicken System liegt an der SiO₂ Seite des Interfaces eine Druckspannung von -2,81 GPa an. Dieser Wert verringert sich bei 800 nm Dicke auf -1,54 GPa. Auf der HfO₂ Seite des Interfaces liegt sogar nur eine Druckspannung von -0,48 GPa an. Mit steigender Gesamtdicke nimmt somit das Risiko zu, das die Normalspannung am Interface umschlägt, also die SiO₂ Seite einer Druck- und die HfO₂ Seite einer Zugbelastung ausgesetzt ist.

Fasst man die Ergebnisse dieser Simulationen zusammen, so erscheint ein 600 nm dickes Schichtsystem mit einem mittig platzierten HfO₂-Anteil von 25% als der günstigste Ausgangspunkt zur weiteren Berechnung eines Antireflexsystems. Eine Erhöhung des HfO₂-Anteils erhöht die von Mises Spannungen deutlich, während eine Reduktion die Spannungen nur geringfügig reduziert und die Möglichkeiten des Optikdesigns weiter einschränkt. Eine oben liegende Hafniumoxidschicht ist aus optischen und mechanischen Gründen problematisch, eine unten liegende bringt bezogen auf die von Mises Spannungen keine Vorteile. Die Gesamtdicke von 600 nm stellt einen Kompromiss zwischen den auftretenden von Mises- und Normalspannungen dar.

5.3 Design eines AR-Systems unter Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften

Die bisherigen Resultate sollen nun genutzt werden, um nicht nur die optischen, sondern auch die mechanischen Eigenschaften eines Schichtsystems bereits im Designprozess zu berücksichtigen. Zunächst wird mittels einer Dünnschichtdesignsoftware eine Reihe unterschiedlicher Designs entwickelt. Aus diesen wird anschließend auf Basis der folgenden drei Kriterien eine erste Auswahl potentiell mechanisch belastbarer Schichtsysteme getroffen:

- Die Dicke des AR-Systems sollte bei ungefähr 600 nm liegen.
- Der Hauptanteil des HfO_2 sollte zur Mitte des Schichtsystems orientiert sein.
- Der Anteil des HfO_2 am Gesamtsystem sollte bei etwa 25% liegen.

Die Spannungsfelder dieser Designs unter mechanischer Belastung werden simuliert. Anhand dieser Berechnung wird das belastbarste Schichtsystem ausgewählt, hergestellt und zur Kontrolle mittels Scanning Scratch Test mechanisch belastet.

Auf Basis der vorherigen Ergebnisse wird im Folgenden die Schichtanordnung Substrat - 225 nm SiO_2 - 150 nm HfO_2 - 225 nm SiO_2 als Ausgangspunkt des Schichtdesigns verwendet. Als Ziel der Entspiegelung wird eine Reflexion von 0,5% im Wellenlängenbereich von 400 bis 750 nm definiert.

Bei der Auswahl bezüglich der mechanischen Belastbarkeit konnten in der Regel nicht alle drei Kriterien gleichzeitig erfüllt werden. Gegebenenfalls wurde ein Kriterium zurückgestellt, sofern die beiden anderen gut erfüllt wurden. Die Umsetzung der mechanisch relevanten Designvorgaben geht zwangsläufig zu Lasten der erreichbaren Entspiegelungswirkung, da die Schichtsysteme bezüglich ihrer optischen Eigenschaften nicht vollständig optimal sind. Die real erzielte Restreflexion der Designs liegt daher bei $\sim 2\%$ und die Bandbreite der Entspiegelung reduzierte sich auf 400 - 700 nm.

Insgesamt wurden sieben Designs mit 5 bis 11 Schichten zur weiteren Untersuchung ausgewählt. Die Dicke des Designs variiert zwischen 452 nm und 642 nm. Der HfO_2 -Anteil liegt zwischen 24,3% und 50,5%. Zusätzlich wurde das 452 nm dicke ARH7 Design, welches bei den vorherigen Untersuchungen die höchste Belastbarkeit im Scanning Scratch Test aufwies, als Referenz hinzugezogen. Für alle Designs wurde eine Beanspruchung durch einen kugelförmigen Diamantindenter mit 10 μm Radius bei 20 mN Last berechnet. Tabelle 5.8 zeigt die Dicke und den HfO_2 -Anteil der einzelnen Designs sowie

Design	Dicke	Schichten	HfO ₂ -Anteil	vonMises max.	dNormX max.
W-Coat	270 nm	4	59,6%	7,20 GPa	1,220 GPa
Referenz	452 nm	7	27,4%	6,44 GPa	0,458 GPa
Design 1	486 nm	8	29,3%	6,35 GPa	0,465 GPa
Design 2	498 nm	10	35,6%	6,37 GPa	0,504 GPa
Design 3	570 nm	10	50,5%	6,28 GPa	0,464 GPa
Design 4	607 nm	7	29,6%	5,94 GPa	0,684 GPa
Design 5	637 nm	5	24,3%	6,06 GPa	0,819 GPa
Design 6	642 nm	7	33,9%	6,22 GPa	0,860 GPa
Design 7	639 nm	11	50,2%	6,72 GPa	0,968 GPa

Tabelle 5.8: Vergleich verschiedener AR-Design. Designparameter und bei identischer Belastung auftretende Spannungswerte

die maximal auftretende von Mises Spannung und die maximale Spannungsänderung der Normalspannung an der Grenzfläche zweier Schichten. Ergänzend sind die Daten eines konventionellen W-Coats angegeben. Abbildung 5.23 stellt die Verläufe von Normalspannung und von Mises Spannung für das Referenzdesign und die Design 4 und 5 dar.

Die Designs 1 bis 3 werden zunehmend dicker und haben zunehmende HfO₂-Anteile, die obersten vier Schichten sind jedoch fast identisch mit jenen des Referenzdesigns. Da die höchsten von Mises Spannungen in eben diesem Bereich liegen, zeigt sich trotz der Veränderungen bei den substratnahen Schichten keine nennenswerten Verringerungen der auftretenden Spannungen. Auch bei den Normalspannungen zeigen sich bei diesen Designs keine bedeutenden Verbesserungen gegenüber dem Referenzdesign. Die größte Spannungsänderung tritt am Interface 213 nm unterhalb der Oberfläche auf. Veränderungen in den tiefer liegenden Schichten entlasten dieses Interface nicht. Somit ist für die Designs 1 bis 3 keine erhöhte mechanische Belastbarkeit der Beschichtung zu erwarten.

Die Designs 4 bis 6 sind deutlich anders aufgebaut. Der Hauptteil des HfO₂ liegt hier nicht mehr oberhalb sondern unterhalb der geometrischen Mitte des Schichtstapels. In Verbindung mit einer gesteigerten Dicke und einem niedrigen HfO₂-Anteil führt dies zu den niedrigsten beobachteten von Mises Spannungen. Die maximale von Mises Spannung tritt hier in der mittigen HfO₂ Schicht auf. Außerhalb des Hafniumoxidanteils sind die Spannungen im SiO₂-Anteil bei Design 5 nochmals 165 MPa niedriger als bei den beiden anderen Varianten. Betrachtet man die Normalspannungsverlauf dieser Designs so finden sich die höchsten Spannungsdifferenzen am Interface in ~470 nm Tiefe. Design 4 weist unterhalb dieses Interfaces eine weitere HfO₂ Schicht auf, welche die Spannungsänderung auf 0,68 GPa reduziert. Design 5 weist ohne diese Schicht eine auf 0,86 GPa erhöhte

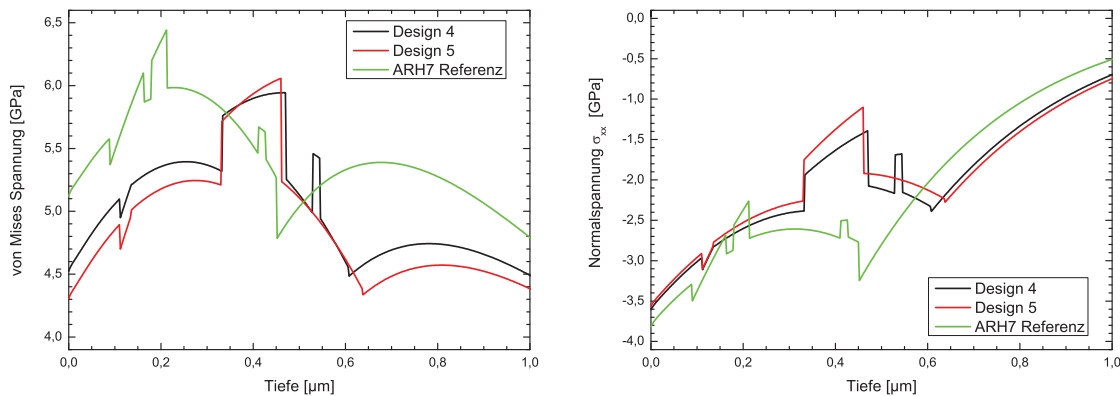


Abbildung 5.23: Berechnete von Mises Spannung und Normalspannung der Designs 4 und 5 sowie des ARH7 Designs als Referenzwert. Beide Designs weisen eine günstigere Spannungsverteilung als das Referenzdesign auf.

Spannungsänderung auf. Ein Umschlagen von Druck- auf Zugspannung wird an beiden Interfaces nicht beobachtet.

Design 7 wurde ausgewählt, da hier die Lage des des HfO_2 der geometrischen Mitte des Schichtstapels am nächsten kommt. Bedingt durch den hohen HfO_2 -Anteil des Schichtsystems treten hier jedoch auch die höchsten von Mises Spannungen aller untersuchten Designs auf. Die stärkste Änderung der Normalspannung tritt hier am Interface in 420 nm Tiefe auf. Von allen untersuchten Designs tritt hier mit 0,97 GPa auch die größte Spannungsdifferenz auf. Sowohl von Mises- als auch Normalspannung lassen somit auf eine gegenüber dem Referenzdesign verringerte Belastbarkeit schließen.

Die Untersuchungen an unterschiedlich dicken AR-Systemen haben gezeigt, dass eine Verringerung der auftretenden von Mises Spannungen die Belastbarkeit des Schichtsystems prinzipiell erhöht. Insbesondere beim dünnen W-Coat kam es sehr früh zu Schäden welche sich auf ein Überschreiten der Fließgrenze zurückführen lassen.

Mit zunehmender Dicke kommt es hingegen zu zunehmenden Änderungen der Normalspannung an den Grenzflächen des einzelnen Schichten. Beim 976nm dicken ARH11 System betrug diese Spannungsänderung 1,14 GPa wobei auf der HfO_2 Seite Zug- und auf der SiO_2 Seite Druckspannungen vorlagen. Dies war das dünnste Schichtsystem an dem bisher eine Delamination beobachtet wurde. Somit ermöglicht es zwar eine Einschätzung, ab welcher Belastung eine Delamination spätestens zu erwarten ist, gibt aber keine Abschätzung der größten schadlos zu erreichenden Belastung.

Ausgehend von diesen Überlegungen werden die Design 4 und 5 zum Vergleich mit dem Referenzsystem ausgewählt. Beide Designs weisen deutlich niedrigere von Mises Spannungen als das Referenzdesign auf. Somit sollte im Scanning Scratch Test eine höhere

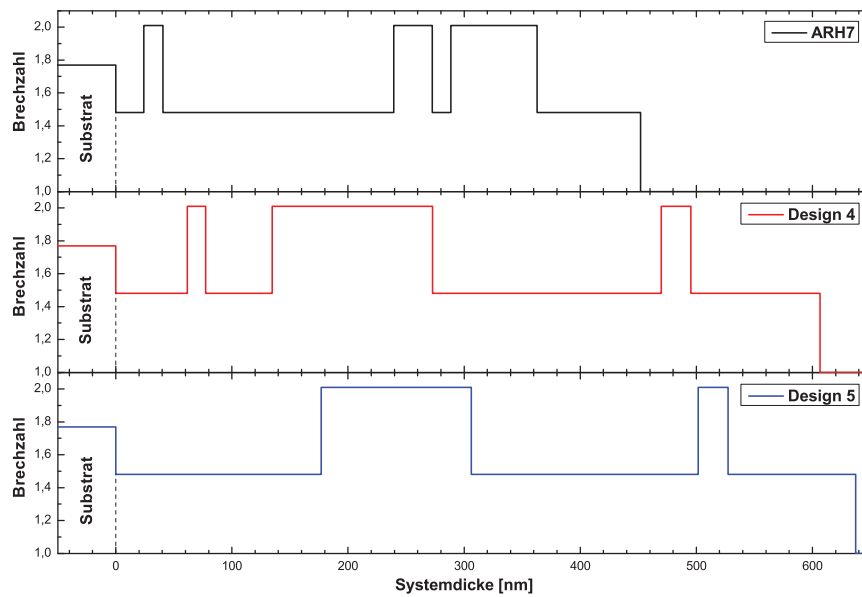


Abbildung 5.24: Brechzahlprofil des Referenzdesigns ARH7 sowie der beiden auf mechanische Belastbarkeit optimierten Designvarianten 4 und 5.

kritische Last erreicht werden können. Andererseits haben die drei Designs unterschiedliche Normalspannungsdifferenzen am Interface. Abhängig von den im Test auftretenden Schäden kann der Grenzwert der Normalspannung für Schichtversagen durch Delamination näher bestimmt werden. Abbildung 5.24 zeigt die Brechzahlprofile der Designs.

Die Abscheidung der Schichtsysteme erfolgte an der APS 904 unter denselben Abscheidebedingungen wie bei den zuvor hergestellten Beschichtungen. Anschließend wurden Reflexion und Transmission der Entspiegelungssysteme am Spektralphotometer vermessen, die mechanische Belastbarkeit mittels Scanning Scratch Test bestimmt und die entstandenen Schäden am Mikroskop charakterisiert. Abbildung 5.25 stellt links die Restreflexion der AR-Systeme dar. Rechts sind die im Scanning Scratch Test erzielten kritischen Lasten dargestellt.

Die beim Schichtdesign zugunsten der mechanischen Belastbarkeit eingegangenen Kompromisse beeinträchtigen die optische Leistung der verschiedenen Entspiegelungen nur gering. Wie man den gemessenen Reflexionsverläufen entnehmen kann, liegt die bei einseitiger Entspiegelung auftretende Restreflexion für alle Design auf ähnlichem Niveau. Einzig die spektrale Bandbreite der Entspiegelungsdesigns 4 und 5 ist etwa 50 nm geringer als die des Referenzdesigns. Dieses weist im Bereich von 400 - 800 nm eine mittlere Reflexion von 8,3% auf. Die Reflexion der Designs 4 und 5 beträgt 8,4% im Bereich von 400 - 750 nm.

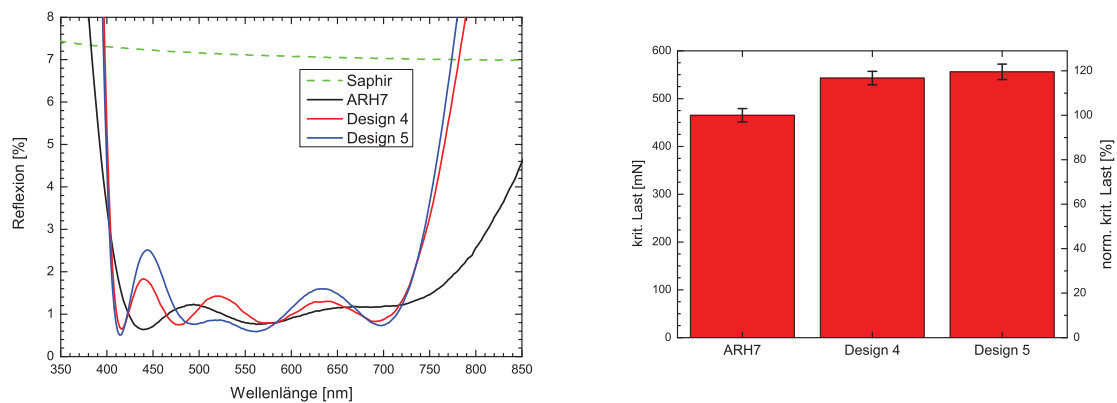


Abbildung 5.25: Links: Reflexion von unbeschichtetem Saphir, Referenzdesign sowie Designs 4 und 5, Substratrückseite nicht entspiegelt. Rechts: Im Scanning Scratch Test erzielte kritische Last der verschiedenen Designs

Die im Scanning Scratch Test gemessene kritische Last des Referenzdesigns liegt hier bei 465 mN. Ältere Messungen (Abbildung 5.5) am selben Design lagen mit 419 mN rund 11% niedriger. Die vor beiden Messungen durchgeführten Kontrollmessungen an unbeschichtetem SQ1 zeigen ebenfalls entsprechende Abweichungen bei der gemessenen kritischen Last. Wie in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, unterliegt die Nadel einem kontinuierlichen Verschleiß, so dass mit zunehmender Kontaktfläche höhere Lasten zur Erzeugung des gleichen Drucks benötigt werden. Die unterschiedlichen kritischen Lasten lassen sich somit auf unterschiedlich große Kontaktflächen der Diamantnadel zurückführen. Da die gemessenen Kraftwerte weniger aussagekräftig sind als der direkte Vergleich mit dem Referenzsystem, werden die gemessenen kritischen Lasten auf das Referenzsystem normiert.

Beide Designvarianten zeigen eine höhere Belastbarkeit als das Referenzdesign. Die kritische Last von Design 4 liegt 17%, die von Design 5 20% höher als die des Referenzdesigns. Eine Untersuchung der Kratzspuren im Lichtmikroskop zeigt in allen Fällen eine kleinteilige Abrasion analog dem linken Teil der Abbildung 5.6. Großflächiges Abplatzen oder Delaminationen wurden nicht beobachtet. Somit ist die Schädigung der Beschichtung auf das Einsetzen der plastischen Deformation zurückzuführen.

Da keine Delamination beobachtet wurde, sind die Normalspannungsdifferenzen am Schichtinterface noch unkritisch. Da beide Designs höhere Spannungsdifferenzen als das Referenzdesign aufweisen, kann man hier den kritischen Bereich weiter eingrenzen. Ob allerdings eine kritische Spannungsdifferenz am Interface bereits eine Delamination hervorruft, oder ob zusätzlich ein Übergang von Druck- auf Zugspannungen erforderlich ist, kann noch nicht eindeutig beantwortet werden.

Die im Vorfeld durchgeführten Spannungsberechnungen haben gezeigt, dass bei allen Designs die Fließgrenze zuerst in einer SiO_2 Schicht überschritten wird. Vergleicht man den Verlauf der von Mises Spannungen, so ist bei gleicher Last das Maximum der im SiO_2 auftretenden Spannung 10% (Design 4) bis 12% (Design 5) niedriger als im Referenzdesign. Die Annahme, dass ein Design mit optimiertem Spannungsverlauf eine erhöhte Kratzfestigkeit aufweist wurde somit bestätigt.

6 Zusammenfassung

Mechanischer Verschleiß durch Abrieb oder Verkratzen ist ein wesentlicher Faktor, welcher die Lebensdauer optischer Beschichtungen beschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, durch gezielte Auswahl der Schichtmaterialien und Anpassungen des Schichtdesigns die mechanische Belastbarkeit optischer Beschichtungen zu steigern und den Prozess des Schichtversagens besser zu verstehen.

Die Härte wird häufig als Kennwert für kratzfeste Oberflächen herangezogen. Diese ist jedoch keine materialspezifische Eigenschaft sondern eine aus verschiedenen Werten (E-Modul, Fließgrenze, etc.) abgeleitete Größe. Zwar lässt sich die Härte massiver Körper empirisch gut bestimmen, zur Beschreibung geschichteter Systeme im Nanometerbereich ist sie jedoch ungeeignet. Stattdessen wurde ein auf dem erweiterten Hertzschen Ansatz [82] basierendes Modell verwendet um den vollständigen Spannungszustand eines belasteten Schichtstapels zu berechnen.

Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf Beschichtungen von Saphirsubstraten. Der hohe E-Modul von Saphir sorgt bei unbeschichteten Substraten bereits für herausragende Kratzfestigkeit. Andererseits reflektiert Saphir stark, was Antireflexbeschichtung für viele Anwendungszwecke relevant macht. Besondere Aufmerksamkeit liegt hier auf der weitgehenden Beibehaltung der kratzfesten Eigenschaften des Substrates trotz aufgetragener AR-Beschichtung.

Zunächst wurde anhand von Einzelschichten der Einfluss der Abscheidebedingungen auf die Belastbarkeit verschiedener Schichtmaterialien untersucht. Die mechanischen Eigenschaften mittels PIAD erzeugter Schichten wurden über zwei verschiedene Indentationsverfahren unabhängig voneinander ermittelt und mit den aus der Literatur bekannten Werten für Bulk- und Schichtmaterial verglichen.

Im Anschluss wurde eine Anzahl unterschiedlicher Entspiegelungssysteme hergestellt um den Einfluss verschiedener Materialpaarungen und die Auswirkung unterschiedlicher Designndicken auf die mechanische Stabilität zu untersuchen. Die Materialkombination SiO_2 - HfO_2 zeigte hierbei die beste Belastbarkeit und für Designs mit einer Gesamtdicke von rund 500 nm wurde eine erhöhte Kratzfestigkeit nachgewiesen.

Um ein Verständnis für die Prozesse im Schichtsystem die zu dieser gesteigerten Belastbarkeit führen zu entwickeln, wurden die Spannungsfelder der experimentell abgeschiedenen Schichtsysteme auf Basis des erweiterten Hertzschen Ansatzes modelliert. Den Simulationsrechnungen wurden die zuvor an Einzelschichten ermittelten Materialkonstanten zugrunde gelegt. Ausgehend von allgemeinen Modellsituationen wurde der Einfluss verschiedener E-Moduln, Schichtdicken und Schichtpositionen auf das Spannungsfeld eines Schichtsystems untersucht. Kriterien für das Versagen von Schichtsystemen wurden definiert und mit den aus den Experimenten vorliegenden Daten abgeglichen.

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem Überschreiten der Fließgrenze und dem Auftreten von Scherungen, die zu einer Delamination führen, zwei unterschiedliche Mechanismen des Schichtversagens bestehen. Das Überschreiten der Fließgrenze ist abhängig von den auftretenden von Mises Spannungen. Im hier untersuchten Fall von Saphirsubstraten, welche einen sehr hohen E-Modul aufweisen, verringern sich diese bei ansteigenden Schichtdicken, da die E-Moduln der Schichtmaterialien deutlich geringer sind als der des Substrates. Gleichzeitig nehmen mit steigender Schichtdicke die Scherungen im Schichtsystem zu, welche die Delamination begünstigen. Um eine gesteigerte mechanische Belastbarkeit zu erzielen, muss über eine Dickenanpassung eine Balance zwischen diesen beiden Spannungen gefunden werden.

Diese Ergebnisse wurden beim Design eines AR-Systems berücksichtigt. Die Dicke des Schichtsystems wurde mit 600 nm so gewählt, dass die auftretenden von Mises Spannungen begrenzt werden ohne eine Delamination zu begünstigen. Zusätzlich wurde durch die Positionierung der hochbrechenden Schicht im Bereich des Maximums der von Mises Spannung die hohe Fließgrenze von HfO_2 ausgenutzt. Dieses Schichtsystem wurde mittels eines PIAD Prozesses hergestellt. Die Kratzfestigkeit konnte gegenüber dem Referenzsystem aus der ersten Versuchsreihe um $\sim 20\%$ gesteigert werden. Die Entspiegelungswirkung wurde trotz der beim Design notwendigen Kompromisse nur geringfügig reduziert.

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Schadensmechanismen treten allgemein in Dünnschichtsystemen auf. Prinzipiell ermöglichen die hier vorgestellten Methoden somit eine erste Abschätzung der mechanischen Belastbarkeit optischer Schichtsysteme während des Designprozesses. Es sollte möglich sein, die hier erzielten Resultate über die Schädigung von Schichtsystemen durch extern erzeugte Spannungsfelder auch auf andere Schicht-Substrat-Kombinationen, etwa die Beschichtung von Polymeren zu übertragen.

Da in diesem Fall E-Modul und Fließgrenze der Beschichtung deutlich größer als die des Substrates sind, ist die von Mises Spannung in der Schicht von geringerer Bedeu-

tung. Stattdessen sind höhere Deformationen und Scherspannungen zu erwarten. Eine Strategie zur Minimierung dieser wäre, neben einer Schichtdickenerhöhung, die Verwendung von Schichtmaterialien mit ähnlichem E-Modul, etwa Y_2O_3 anstelle von HfO_2 . Allerdings gewinnt in diesem Szenario auch die Rissbildung als Schadensmechanismus an Bedeutung. Eine Betrachtung dieses Aspektes bietet sich als Gegenstand weiterer Untersuchungen an.

Literaturverzeichnis

- [1] A. C. Fischer-Cripps, *Introduction to Contact Mechanics*. Springer Science+Business Media, LLC, 2007.
- [2] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, K. Wallin, “Friction and wear of coated surfaces - scales, modelling and simulation of tribomechanisms,” *Surface & Coatings Technology* **202**, S. 1034–1049, 2007.
- [3] O. Anderson, C. R. Ottermann, R. Kuschnerreit, P. Hess, K. Bange, “Density and Young’s modulus of thin TiO_2 films,” *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry* **358**, S. 315–318, 1997.
- [4] R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber, N. Kaiser, “A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO_2 , Al_2O_3 , and HfO_2 single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition,” *Thin Solid Films* **410**, S. 86–93, 2002.
- [5] P. Fratzl, H. S. Gupta, F. D. Fischer, O. Kolednik, “Hindered Crack Propagation in Materials with Periodically Varying Young’s Modulus - Lessons from Biological Materials,” *Advanced Materials* **19**, S. 2657–2661, 2007.
- [6] Z. Burghard, L. Zini, V. Srot, P. Bellina, P. A. van Aken, J. Bill, “Toughening through Nature-Adapted Nanoscale Design,” *Nano Letters* **9**, S. 4103–4108, 2009.
- [7] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters, Fourth Edition*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2010.
- [8] A. Thelen, *Design of Optical Interference Coatings*. McGraw-Hill Book Company, 1989.
- [9] N. Schwarzer, T. Chudoba, G. M. Pharr, “On the evaluation of stresses in coated materials during nanoindentation with sharp indenters,” *Surface & Coatings Technology* **200**, S. 4220–4226, 2006.

-
- [10] U. König, "Deposition and properties of multicomponent hard coatings," *Surface & Coatings Technology* **33**, S. 91–103, 1987.
 - [11] D. Rickerby, P. Burnett, "The wear and erosion resistance of hard PVD coatings," *Surface & Coatings Technology* **33**, S. 191–211, 1987.
 - [12] A. Grill, "Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review," *Surface & Coatings Technology* **94-5**, S. 507–513, 1997.
 - [13] S. Zhang, D. Sun, Y. Q. Fu, H. J. Du, "Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review," *Surface & Coatings Technology* **167**, S. 113–119, 2003.
 - [14] T. Takeno, T. Sugawara, H. Miki, T. Takagi, "Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel and its tribological properties," *Diamond and Related Materials* **18**, S. 1023–1027, 2009.
 - [15] T. Hoornaert, Z. K. Hua, J. H. Zhang, "Hard Wear-Resistant Coatings: A Review," *Advanced Tribology* S. 774–779, 2009.
 - [16] R. Polini, M. Barletta, G. Rubino, S. Vesco, "Recent Advances in the Deposition of Diamond Coatings on Co-Cemented Tungsten Carbides," *Advances in Materials Science and Engineering* , 2012.
 - [17] C. Ducros, V. Benevent, E. Sanchette, "Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools," *Surface & Coatings Technology* **163**, S. 681–688, 2003.
 - [18] Y. Y. Chang, D. Y. Wang, C. Y. Hung, "Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process," *Surface & Coatings Technology* **200**, S. 1702–1708, 2005.
 - [19] A. Conde, C. Navas, A. B. Cristobal, J. Housden, J. de Damborenea, "Characterisation of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings," *Surface & Coatings Technology* **201**, S. 2690–2695, 2006.
 - [20] J. Pina, C. Buchholz, D. Krevor, "Durability and Optical Measurements of Hard-coats on Polycarbonate," *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)* **7061**, 2008.

-
- [21] S. Karata, C. Kizilkaya, N. Kayaman-Apohan, A. Guengoer, "Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings," *Progress in Organic Coatings* **60**, S. 140–147, 2007.
- [22] Y. H. Chen, L. X. Liu, M. S. Zhan, "The preparation and characterization of abrasion-resistant coatings on polycarbonate," *Journal of Coatings Technology and Research* **10**, S. 79–86, 2013.
- [23] U. Schulz, U. B. Schallenberg, N. Kaiser, "Symmetrical periods in antireflective coatings for plastic optics," *Applied Optics* **42**, S. 1346–1351, 2003.
- [24] K. Taeschner, H. Bartzsch, P. Frach, E. Schultheiss, "Scratch resistant optical coatings on polymers by magnetron-plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films* **520**, S. 4150–4154, 2012.
- [25] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, S. Ramakrishna, "Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review," *Energy & Environmental Science* **4**, S. 3779–3804, 2011.
- [26] P. Miranda, A. Pajares, F. Guiberteau, Y. Deng, B. R. Lawn, "Designing damage-resistant brittle-coating structures: I. Bilayers," *Acta Materialia* **51**, S. 4347–4356, 2003.
- [27] W. Boentoro, A. Pflug, B. Szyszka, "Scratch resistance analysis of coatings on glass and polycarbonate," *Thin Solid Films* **517**, S. 3121–3125, 2009.
- [28] L. Ceseracciu, M. Anglada, E. Jimenez-Pique, "Influence of the elastic mismatch on the Hertzian cone crack path in ceramic bilayers," *Journal of the European Ceramic Society* **31**, S. 1951–1955, 2011.
- [29] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag GmbH, 1996.
- [30] OptiLayer Thin Film Software, Version 8.18, OptiLayer Ltd. (1996-2012), <http://www.optilayer.com>.
- [31] FilmWizard, Version 9, Scientific Computing International (1993-2011), <http://www.sci-soft.com>.
- [32] Essential Macleod, Version 9.4, Thin Film Center Inc (1993-2012), <http://www.thinfilmcenter.com>.

-
- [33] K. Friedrich, S. Wilbrandt, O. Stenzel, N. Kaiser, K. H. Hoffmann, “Computational manufacturing of optical interference coatings: method, simulation results, and comparison with experiment,” *Applied Optics* **49**, S. 3150–3162, 2010.
- [34] M. G. Moharam, E. B. Grann, D. A. Pommet, T. K. Gaylord, “Formulation for stable and efficient implementation of the Rigorous Coupled-Wave Analysis of binary gratings,” *Journal of the Optical Society of America A - Optics Image Science and Vision* **12**, S. 1068–1076, 1995.
- [35] P. Lalanne, D. Lemercier-Lalanne, “On the effective medium theory of subwavelength periodic structures,” *Journal of Modern Optics* **43**, S. 2063–2085, 1996.
- [36] W. Freese, T. Kaempfe, E.-B. Kley, A. Tuennermann, “Design of binary subwavelength multiphase level computer generated holograms,” *Optics Letters* **35**, S. 676–678, 2010.
- [37] T. Buß, C. Smith, M. Broslashkner Christiansen, R. Marie, A. Kristensen, “Subwavelength surface gratings for light redirection in transparent substrates,” *Applied Physics Letters* **101**, S. 043 109 (4 pp.), 2012.
- [38] J. Mackerle, “Coatings and surface modification technologies: a finite element bibliography (1995-2005),” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **13**, S. 935–979, 2005.
- [39] S. K. Vanimisetti, R. Narasimhan, “A numerical analysis of flexure induced cylindrical cracks during indentation of thin hard films on soft substrates,” *Thin Solid Films* **515**, S. 3277–3282, 2007.
- [40] S. Mukras, N. H. Kim, W. G. Sawyer, D. B. Jackson, L. W. Bergquist, “Numerical integration schemes and parallel computation for wear prediction using finite element method,” *Wear* **266**, S. 822–831, 2009.
- [41] N. Schwarzer, F. Richter, G. Hecht, “The elastic field in a coated half-space under Hertzian pressure distribution,” *Surface & Coatings Technology* **114**, S. 292–304, 1999.
- [42] T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter, “Steps towards a mechanical modeling of layered systems,” *Surface & Coatings Technology* **154**, S. 140–151, 2002.
- [43] NORM DIN EN 2409, 1994, Gitterschnittprüfung.

-
- [44] NORM DIN EN 60068-2-70, 1996, Prüfung der Beständigkeit von Kennzeichnungen und Aufschriften gegen Abrieb, verursacht durch Wischen mit Fingern und Händen.
- [45] NORM ISO 9352:2012, 2012, Plastics - Determination of resistance to wear by abrasive wheels.
- [46] A. A. Volinsky, N. R. Moody, W. W. Gerberich, "Interfacial toughness measurements for thin films on substrates," *Acta Materialia* **50**, S. 441–466, 2002.
- [47] S. Zhang, X. Zhang, "Toughness evaluation of hard coatings and thin films," *Thin Solid Films* **520**, S. 2375–2389, 2012.
- [48] W. Oliver, G. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research* **7**, S. 1564–1583, 1992.
- [49] NORM DIN EN 14577, 2007, Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter.
- [50] T. Chudoba, N. M. Jennett, "Higher accuracy analysis of instrumented indentation data obtained with pointed indenters," *Journal of Physics D - Applied Physics* **41**, 2008.
- [51] B. R. Lawn, R. F. Cook, "Probing material properties with sharp indenters: a retrospective," *Journal of Materials Science* **47**, S. 1–22, 2012.
- [52] S. Bull, E. Berasetegui, "An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing," *Tribology International* **39**, S. 99–114, 2006.
- [53] O. Borrero-Lopez, M. Hoffman, A. Bendavid, P. J. Martin, "A simple nanoindentation-based methodology to assess the strength of brittle thin films," *Acta Materialia* **56**, S. 1633–1641, 2008.
- [54] C. A. Charitidis, "Probing mechanical properties of thin film and ceramic materials in micro- and nano-scale using indentation techniques," *Applied Surface Science* **256**, S. 7583–7590, 2010.

-
- [55] A. Neubrand, P. Hess, “Laser generation and detection of surface acoustic waves: Elastic properties of surface layers,” *Journal of Applied Physics* **71**, S. 227–238, 1992.
- [56] N. M. Jennett, G. Aldrich-Smith, A. S. Maxwell, “Validated measurement of Young’s modulus, Poisson ratio, and thickness for thin coatings by combining instrumented nanoindentation and acoustical measurements,” *Journal of Materials Research* **19**, S. 143–148, 2004.
- [57] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*. Pergamon Press, Oxford, 1968.
- [58] D. Tabor, “Mohs’s Hardness Scale - A Physical Interpretation,” *Proceedings of the Physical Society. Section B* **67**, S. 249–257, 1954.
- [59] D. Tabor, “The hardness of solids,” *Review of Physics in Technology* **1**, S. 145–79, 1970.
- [60] A. Wahlberg, “Brinell’s method of determining hardness and other properties of iron and steel,” *J. Iron Steel Inst. London* **59**, S. 243–298, 1901.
- [61] R. Hill, B. Storakers, A. B. Zdunek, “A Theoretical Study of the Brinell Hardness Test,” *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **423**, S. 301–330, 1989.
- [62] R. L. Smith, G. E. Sandland, “An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference of those of a high degree of hardness,” *Journal of the Institution of Mechanical Engineers* S. 623–641, 1922.
- [63] F. Knoop, C. G. Peters, W. B. Emerson, “A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements,” *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **23**, S. 39–61, 1939.
- [64] A. C. Fischer-Cripps, “Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data,” *Surface & Coatings Technology* **200**, S. 4153–4165, 2006.
- [65] Y. Huang, F. Zhang, K. C. Hwang, W. D. Nix, G. M. Pharr, G. Feng, “A model of size effects in nano-indentation,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **54**, S. 1668–1686, 2006.
- [66] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, Rosenheimer Straße 145, 81671 München, 2005.

-
- [67] H. Vogel, *Gerthsen Physik*. Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 1995.
- [68] G. Merziger, T. Wirth, *Repetitorium der höheren Mathematik*. Binomi Verlag, Am Bergfelde 28, 31832 Springe, Deutschland, 1999.
- [69] R. Von Mises, “Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen,” *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **8**, S. 161–185, 1928.
- [70] M. Doerner, W. Nix, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments,” *Journal of Materials Research* **1**, S. 601–9, 1986.
- [71] S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. K. Shorshorov, A. P. Ternovskii, G. D. Shnyrev, “Determination of youngs modulus according to indentation diagram,” *Zavodskaya Laboratoriya* **41**, S. 1137–1140, 1975.
- [72] I. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric bous-sinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *International Journal of Engineering Science* **3**, S. 47–57, 1965.
- [73] J. J. Vlassak, W. D. Nix, “Indentation Modulus of Elastically Anisotropic Half-Spaces,” *Philosophical Magazine A - Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **67**, S. 1045–1056, 1993.
- [74] J. J. Vlassak, W. D. Nix, “Measuring the Elastic Properties of Anisotropic Materials by Means of Indentation Experiments,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **42**, S. 1223–1245, 1994.
- [75] X. D. Li, B. Bhushan, “A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications,” *Materials Characterization* **48**, S. 11–36, 2002.
- [76] Y.-T. Cheng, W. Ni, C.-M. Cheng, “Nonlinear analysis of oscillatory indentation in elastic and viscoelastic solids,” *Physical Review Letters* **97**, 2006.
- [77] G. Pharr, A. Bolshakov, “Understanding nanoindentation unloading curves,” *Journal of Materials Research* **17**, S. 2660–2671, 2002.
- [78] H. Hertz, “Über die Berührung fester elastischer Körper,” *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **1882**, S. 156–171, 1882.

-
- [79] V. I. Fabrikant, "A new Approach to some Problems in Potential-Theory," *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik* **66**, S. 363–368, 1986.
- [80] M. T. Hanson, T. Johnson, "The Elastic Field for Spherical Hertzian Contact of Isotropic Bodies Revisited - Some Alternative Expressions," *Journal of Tribology - Transactions of the ASME* **115**, S. 327–332, 1993.
- [81] N. Schwarzer, "Elastic surface deformation due to indenters with arbitrary symmetry of revolution," *Journal of Physics D-Applied Physics* **37**, S. 2761–2772, 2004.
- [82] N. Schwarzer, "The extended Hertzian theory and its uses in analyzing indentation experiments," *Philosophical Magazine* **86**, S. 5179–5197, 2006.
- [83] A. C. Fischer-Cripps, "The hertzian contact surface," *Journal of Materials Science* **34**, S. 129–137, 1999.
- [84] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 3, Elektrodynamik*. Springer Verlag, Berlin, Deutschland, 2004.
- [85] W. E. Rogers, *Introduction to Electric Fields - A Vector Analysis Approach*. McGraw-Hill, New York, 1954.
- [86] N. Schwarzer, T. Chudoba, D. Billep, F. Richter, "Investigation of coating substrate compounds using inclined spherical indentation," *Surface & Coatings Technology* **116**, S. 244–252, 1999.
- [87] N. Schwarzer, M. Whittling, M. Swain, F. Richter, "The analytical solution of the contact problem of spherical indenters on layered materials: Application for the investigation of TiN films on silicon," *Thin Solid Films* **270**, S. 371–375, 1995.
- [88] T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter, "Determination of elastic properties of thin films by indentation measurements with a spherical indenter," *Surface & Coatings Technology* **127**, S. 9–17, 2000.
- [89] K. C. Tang, A. Faulkner, N. Schwarzer, R. D. Arnell, F. Richter, "Comparison between an elastic-perfectly plastic finite element model and a purely elastic analytical model for a spherical indenter on a layered substrate," *Thin Solid Films* **300**, S. 177–188, 1997.
- [90] N. Schwarzer, T. Chudoba, F. Richter, "Investigation of ultra thin coatings using nanoindentation," *Surface & Coatings Technology* **200**, S. 5566–5580, 2006.

-
- [91] M. Herrmann, F. Richter, “Determination of Young’s modulus of thin films using the concept of the effective indenter,” *Philosophical Magazine* **91**, S. 1356–1369, 2011.
- [92] FilmDoctor Studio, Version 1.0.3.0, Saxonian Institute of Surface Mechanics (2006–2012), <http://www.siomec.de/>.
- [93] F. C. Roesler, “Brittle Fractures near Equilibrium,” *Proceedings of the Physical Society. Section B* **69**, S. 981–992, 1956.
- [94] F. C. Frank, B. R. Lawn, “On the theory of Hertzian fracture,” *Proceedings of the Royal Society of London, Series A (Mathematical and Physical Sciences)* **299**, S. 291–306, 1967.
- [95] T. R. Wilshaw, “The Hertzian fracture test,” *Journal of Physics D - Applied Physics* **4**, S. 1567–1581, 1971.
- [96] B. R. Lawn, N. P. Padture, H. D. Cai, F. Guiberteau, “Making Ceramics „Ductile“,” *Science* **263**, S. 1114–1116, 1994.
- [97] A. C. Fischer-Cripps, B. R. Lawn, “Indentation stress-strain curves for “quasi-ductile” ceramics,” *Acta Materialia* **44**, S. 519–527, 1996.
- [98] B. R. Lawn, “Indentation of ceramics with spheres: A century after Hertz,” *Journal of the American Ceramic Society* **81**, S. 1977–1994, 1998.
- [99] E. F. Rybicki, M. F. Kanninen, “Finite-element calculation of stress intensity factors by a modified crack closure integral,” *Engineering Fracture Mechanics* **9**, S. 931–938, 1977.
- [100] I. S. Raju, J. C. Newman, “Stress-intensity factors for a wide-range of semi-elliptical surface cracks in finite-thickness plates,” *Engineering Fracture Mechanics* **11**, S. 817–829, 1979.
- [101] B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids, 2nd Ed.*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993.
- [102] A. A. Griffith, “The phenomena of rupture and flow in solids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **221**, S. 163–198, 1920.

-
- [103] K. Matl, W. Klug, A. Zoller, “Ion-Assisted Deposition with a new Plasma Source,” *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **140**, S. 523–527, 1991.
- [104] S. Pongratz, A. Zoller, “Plasma Ion-Assisted Deposition - A Promising Technique for Optical Coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films* **10**, S. 1897–1904, 1992.
- [105] J. Harhausen, R. P. Brinkmann, R. Foest, M. Hannemann, A. Ohl, B. Schroeder, “On plasma ion beam formation in the Advanced Plasma Source,” *Plasma Sources Science & Technology* **21**, 2012.
- [106] G. G. Stoney, “The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis,” *Proceedings of the Royal Society of London, Series A (Mathematical and Physical Sciences)* **82**, S. 172–175, 1909.
- [107] M. F. Doerner, W. D. Nix, “Stresses and deformation processes in thin-films on substrates,” *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **14**, S. 225–268, 1988.
- [108] S. L. Dole, O. Hunter, C. J. Wooge, “Elastic Properties of Monoclinic Hafnium Oxide at Room-Temperature,” *Journal of the American Ceramic Society* **60**, S. 488–490, 1977.
- [109] H. J. McSkimin, “Measurement of elastic constants at low temperatures by means of ultrasonic waves-data for silicon and germanium single crystals and for fused silica,” *Journal of Applied Physics* **24**, S. 988–997, 1953.
- [110] M. Fukuhara, A. Sanpei, K. Shibuki, “Low temperature-elastic moduli, Debye temperature and internal dilational and shear frictions of fused quartz,” *Journal of Materials Science* **32**, S. 1207–1211, 1997.
- [111] J. M. Schneider, K. Larsson, J. Lu, E. Olsson, B. Hjorvarsson, “Role of hydrogen for the elastic properties of alumina thin films,” *Applied Physics Letters* **80**, S. 1144–1146, 2002.
- [112] O. Yeheskel, O. Tevet, “Elastic Moduli of Transparent Yttria,” *Journal of the American Ceramic Society* **82**, S. 136–144, 1999.

-
- [113] I. C. Albayrak, S. Basu, A. Sakulich, O. Yeheskel, M. W. Barsoum, “Elastic and Mechanical Properties of Polycrystalline Transparent Yttria as Determined by Indentation Techniques,” *Journal of the American Ceramic Society* **93**, S. 2028–2034, 2010.
- [114] D. Zhu, R. A. Miller, “Thermal conductivity and elastic modulus evolution of thermal barrier coatings under high heat flux conditions,” *Journal of Thermal Spray Technology* **9**, S. 175–180, 2000.
- [115] Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, H. Herman, “Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings,” *Acta Materialia* **51**, S. 5319–5334, 2003.
- [116] R. R. Willey, *Practical Design and Production of Optical Thin Films*. Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [117] A. V. Tikhonravov, “A method of synthesis of optical coverings which uses the necessary optimality conditions,” *Moscow University Physics Bulletin* **37**, S. 108–110, 1982.
- [118] A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, G. W. DeBell, “Application of the needle optimization technique to the design of optical coatings,” *Applied Optics* **35**, S. 5493–5508, 1996.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei all denen bedanken, ohne die diese Arbeit so nicht zustande gekommen wäre.

Bei Herrn Prof. Andreas Tünnermann bedanke ich mich für die Betreuung während der Dissertation, die fachlichen Anregungen und die konstruktive Kritik.

Ebenso bedanke ich mich bei meinem Abteilungsleiter Herrn Prof. Norbert Kaiser und meiner Gruppenleiterin Frau Dr. Ulrike Schulz. Ihre fachliche Kompetenz und das gute Arbeitsklima haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. Peter Munzert, der mich in die Feinheiten der Beschichtungsanlage einwies und manches technische Problem löste.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der Abteilung Optische Schichten des Fraunhofer IOF für die ungezählten kleinen Handreichungen, die in die Entstehung dieser Arbeit mit eingeflossen sind.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christoph Gödeker
Geburtstag	06.11.1980
Geburtsort	Osnabrück
Nationalität	deutsch
Adresse	Dornburger Straße 18, 07743 Jena

Schulbildung

1993 - 2000	Gymnasium Oesede in Georgsmarienhütte
-------------	---------------------------------------

Studium

2001 - 2007	Studium der Physik an der Universität Osnabrück (UOS)
-------------	---

Beschäftigung

2007 - 2013	Doktorand am Institut für angewandte Physik der FSU / Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Fraunhofer IOF
-------------	---

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, das ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

- Dr. Thomas Chudoba (ASMEC GmbH): Nanoindentationsmessungen
- Luisa Coriand, Christian Wiede (Fraunhofer IOF): Weißlichtinterferometrie

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 11. März 2013

(Christoph Gödeker)